

**Optische und optoelektronische
Charakterisierung
von
halbleitenden Nanostrukturen**

Von der Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte

DISSERTATION

VON

Matthias Offer

Geboren in Bochum

Tag der mündlichen Prüfung: 12.10.2011

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Schützhold

Erstgutachter: Prof. Dr. A. Lorke

Zweitgutachter und externer Gutachter: Prof. Dr. C. Meier

Beisitzer: Prof. Dr. H. Nienhaus

– Zusammenfassung –

In dieser Arbeit wird die Photolumineszenz (PL) von Cadmiumselenid-Nanopartikeln (CdSe) und dotierter Galliumarsenid-Nanodrähte (GaAs) untersucht. Weiter wird an GaAs-Nanodrähten mit einem in Wachstumsrichtung ausgeprägten pn-Übergang erstmals Elektrolumineszenz (EL) demonstriert und analysiert.

Mittels PL-Spektroskopie werden die exzitonischen Zustände einzelner CdSe-Nanopartikel untersucht. Dabei werden scharfe Emissionslinien, die unterschiedlichen exzitonischen Übergängen zugeordnet werden können, beobachtet. Bei einer Probentemperatur von $T \cong 10$ K werden dabei Linienbreiten von $\Delta E_{\text{HWB}} \leq 8$ meV gefunden. Zudem zeigt sich, dass neben der eigentlichen Hauptlinie auch Phononenreplika des entsprechenden LO- und 2LO-Phonons zu beobachten sind.

Ein Exziton in einem ionisierten Nanopartikel trägt die elektronische Struktur eines Trions. Auf Silizium kann bei CdSe-Nanopartikeln die im Grunde optisch erlaubte Rekombination eines Trions jedoch nicht optisch nachgewiesen werden, weil schnellere nichtstrahlende Auger-Prozesse dominieren (optisch inaktiver Zustand). In dieser Arbeit kann jedoch erfolgreich gezeigt werden, dass auf einem mit Aluminium beschichteten Substrat das Trion einzelner CdSe-Nanopartikel dennoch zu beobachten ist. Ursache hierfür ist die, durch Oberflächenplasmonen bewirkte, Reduktion der optischen Lebensdauer. Statt des hier gewöhnlich auftretenden optisch inaktiven Zustandes ist eine sprunghafte und diskrete Rotverschiebung der Emissionsenergie von $\Delta E \approx 24$ meV zu beobachten. Nach Califano et al. [Califano2007] lässt sich diese Emissionslinie zudem einem negativen Trion zuordnen.

Darüber hinaus werden p- und n-dotierte GaAs-Nanodrähte mittels PL-Spektroskopie orts aufgelöst charakterisiert. Der zunächst intrinsische Fuß des Nanodrahtes zeigt die typische PL von GaAs. Ab dem Einsatzzpunkt der Dotierung ist dagegen in den Spektren eine steigende Dotierstoffkonzentration, anhand einer Verschiebung der Emissionsenergie, zu erkennen. Durch eine Analyse der entsprechenden Linienform lassen sich Hinweise auf die Verteilung und die Konzentration des Dotierstoffes finden. Mit Hilfe dieser Erkenntnisse wird ferner die PL eines einzelnen GaAs-Nanodrahtes, mit einem in Wachstumsrichtung ausgeprägten pn-Übergang, untersucht. Hier zeigt sich, dass sich aufgrund eines inherenten Memoryeffektes eine kompensierte Zone ausbildet. Dennoch zeigt dieses Bauteil eine typische Diodenkennlinie und es kann erstmals erfolgreich EL nachgewiesen werden.

– Abstract –

In the present thesis, the photoluminescence (PL) of Cadmiumselenid nanoparticles and doped Galliumarsenid nanowires are investigated. Furthermore, in GaAs nanowires, with a distinct pn-junction in the direction of growth, electroluminescence (EL) is demonstrated and analyzed for the first time.

Using PL spectroscopy, the excitonic states of individual CdSe nanoparticles are studied. Sharp emission lines, which can be assigned to different excitonic transitions, can be observed. At a sample temperature of $T \cong 10\text{ K}$, line widths of $\Delta E_{\text{FWHM}} \leq 8\text{ meV}$ are found. Additionally, it is demonstrated that, apart from the main line, phonon replica of the LO and 2LO-phonon can be observed.

An exciton in an ionized nanoparticle has the electronic structure of a trion. In silicon, the recombination of a trion in CdSe nanoparticles, while optically allowed, will not be detected visually because faster non-radiative Auger processes dominate (off-state). However, this work shows that, on a coated aluminum alloy substrate, the trions of single CdSe nanoparticles are observable. This observation is due to the reduction of the optical lifetime and is caused by surface plasmons. Instead of the commonly occurring off-state, a jump-like and discrete red shift of the emission energy of $\Delta E \approx 24\text{ meV}$ is observed. According to Califano et al. [Califano2007], this emission line can also be attributed to a negative trion.

In addition, p- and n-doped GaAs nanowires are characterized using spatially resolved PL spectroscopy. The intrinsic stump of the nanowire shows the typical PL of GaAs. Through doping of the GaAs nanowire, there is a recognizable shift in the emission energy. This shift can be attributed to increasing dopant concentration. By analyzing the line shape, information regarding the distribution and concentration of the dopant can be found. Using these findings, the PL of a single GaAs nanowire with a distinct pn-junction in the direction of growth is examined. This observation shows that a compensated region develops because of an inherent memory effect. Nevertheless, this component shows typical diode characteristics and EL can be demonstrated successfully for the first time.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	7
2.1	Exzitonen im makroskopischen Halbleiterkristall / Photolumineszenz	7
2.1.1	Valenzbandentartung und Spinstruktur des Cadmiumselenits	11
2.2	Systeme mit reduzierter Dimension	12
2.2.1	Quantenmechanischer Einschluss im nanoskopischen Halbleiterkristall	14
2.3	Allgemeine Übersicht über das Blinken von Nanopartikeln	18
2.3.1	Das Efros-Rosen-Modell	23
2.3.2	Das Verberk-Modell	26
3	Messaufbau	29
3.1	Beschreibung des optischen Mikroskops	29
3.1.1	Mikro-Photolumineszenz-Messaufbau	29
3.2	Laser als optische Anregungsquelle	35
3.3	Die Probenkammer	36
3.4	Besonderheiten bei Elektrolumineszenzmessungen	37
4	Optische Untersuchungen an CdSe-Nanopartikeln	39
4.1	Cadmiumselenid-Nanopartikel	39
4.1.1	Synthese von CdSe-Nanopartikeln	39
4.2	Probenaufbau	42
4.3	Optische Charakterisierung von CdSe-Nanopartikeln	46
4.3.1	Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln bei Zimmertemperatur	46
4.3.2	Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln bei tiefen Temperaturen	50
4.3.3	Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln auf metallisierten Substraten bei tiefen Temperaturen	61

5	Optische Charakterisierung von dotierten GaAs-Nanodrähten	79
5.1	Herstellung von dotierten GaAs-Nanodrähten	79
5.2	Photolumineszenz an GaAs-Nanodrähten	81
5.2.1	p-dotierter Nanodraht	81
5.2.2	n-dotierter Nanodraht	83
5.2.3	Nanodraht mit pn-Übergang	87
5.3	Elektrolumineszenz von GaAs-Nanodrähten	90
5.3.1	Elektrolumineszenz eines einzelnen GaAs-Nanodrahtes . . .	90
5.3.2	Lichtemitter aus GaAs-Nanodrähten	96
6	Zusammenfassung und Ausblick	101
	Anhang	107
A.1	Eigene Veröffentlichungen	107
A.2	Ergänzende Abbildungen	109
	Literaturverzeichnis	111

1 Einleitung

Als einer der großen Pioniere der Nanotechnologie gilt unter anderem der amerikanische Physiker Richard Feynman, der 1959 in seinem visionären Vortrag "There's Plenty of Room at the Bottom" (Es gibt noch viel Platz da unten) im Prinzip den Anstoß für die intensive Erforschung von Nanostrukturen und Nanomaterialien gab [Feynman1960]. Feynman war in seinem Vortrag davon überzeugt, dass es in Zukunft überhaupt kein Problem mehr sei, alle 24 Bände der Encyclopaedia Britannica auf einen Stecknadelkopf zu drucken. Außerdem sagte Feynman: "Die Prinzipien der Physik, soweit ich das sehe, sprechen nicht gegen die Möglichkeit, die Dinge Atom für Atom zu bewegen." Das Wort "nano" kam jedoch in seinem Vortrag noch nicht vor. Der Begriff "Nanotechnologie" wurde 1974 erstmals von dem Japaner Norio Taniguchi in einem Fachaufsatz publiziert [Taniguchi1974].

Nanostrukturen und Nanomaterialien haben in den letzten Jahren immens an Bedeutung hinzu gewonnen. Durch ihre vielfältigen Eigenschaften sind sie in den Blickpunkt der Öffentlichkeit gerückt. Zum Beispiel findet die Internetsuchmaschine Google.de alleine schon für den Suchbegriff "nanotechnology" die beachtliche Anzahl von 10,2 Millionen Einträgen (Stand 01.03.2011).

Durch die Nanotechnologie ist es möglich, Materialien in Form und Größe so zu verändern, dass sich eine Vielzahl von neuen Möglichkeiten ergeben, die teilweise sehr erstaunliche und zum Teil auch völlig neue Materialeigenschaften zeigen. Nanomaterialien sind zum Beispiel in der Lage, Autos vor Zerkratzen, sanitäre Anlagen vor Schmutz, öffentliche Einrichtung vor Vandalismus (z.B. Graffitiprävention) und Menschen vor UV-Strahlung zu schützen.

Diese Zwerge (altgr. *nanos*) beziehen einen Teil ihrer besonderen Eigenschaften aus dem umgekehrten Verhältnis von Volumen zu Oberfläche. Bei Strukturgrößen von unter 100 nm spielen die Oberflächeneigenschaften gegenüber den Volumeneigen-

schaften eines Materials eine immer größere Rolle. Ihre große Oberfläche macht sie zu sehr empfindlichen Gassensoren. Sie schützen Oberflächen vor Verschleiß sowie Korrosion und führen zu einer besonders guten Hitzebeständigkeit von beschichteten Werkstoffen.

Auch bei ihrer Herstellung sowie Weiterverarbeitung zu einem fertigen Produkt beschreiten diese neuartigen Nanomaterialien und Nanostrukturen neue Wege. Die Nanotechnologie ermöglicht es mikroelektronische Bauteile, wie Dioden oder auch Transistoren, nach dem Bottom-Up-Prinzip zu fertigen. Die übliche Herangehensweise bei der Fertigung von mikroelektronischen Bauteilen ist die Strukturierung mittels lithographischer Verfahren (Top-Down-Prinzip). Durch die stetige Miniaturisierung werden der Herstellungsaufwand und somit die Fertigungskosten immer größer. Bei dem Bottom-Up-Fertigungskonzept werden dagegen die physikalisch-chemischen Prinzipien der molekularen/atomaren Selbstassemblierung und Selbstorganisation ausgenutzt [Bohr2002].

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung von Nanopartikeln. Diese zählen zu einer großen Untergruppe der Nanomaterialien. Weisen halbleitende Nanopartikel einen Durchmesser im Bereich kleiner-gleich der de-Broglie-Wellenlänge ($\lambda = h/p$) auf, werden sie sehr interessant für optische Untersuchungen. Die elektronischen Zustände werden durch den quantenmechanischen Einschluss (engl. *quantum confinement*) deutlich beeinflusst und die optischen Übergänge verschieben sich hin zu höheren Energien.

Mit Hilfe der Nanotechnologie ist es daher möglich, alleine durch die Variation der räumlichen Abmessungen einen Halbleiter derart zu manipulieren, dass sich die Photolumineszenz aus dem für das menschliche Auge nicht sichtbaren Infrarotbereich (IR) in den sichtbaren Bereich (VIS) verschiebt. Weiter ist man aufgrund dieser Eigenschaft in der Lage, mit Hilfe der Nanotechnologie, einen Lichtemitter zu entwickeln, dessen gewünschte Emissionswellenlänge sich alleine über die Strukturgröße gezielt einstellen lässt. Als gutes Beispiel sind hier Silizium-Nanopartikel zu nennen. Gegenüber Volumen-Silizium, welches aufgrund seiner indirekten Bandlücke ein sehr schlechter Lichtemitter im IR-Bereich ist ($E_{T=300\text{K}} = 1,12\text{ eV}$), zeigen Si-Nanopartikel eine sehr deutliche Photolumineszenz im VIS-Bereich (siehe Abbildung 1.1) [Lüttjohann2007].



Abb. 1.1: Visuell sichtbare Photolumineszenz von Silizium-Nanopartikeln. Das rote Leuchten des Si-Nanopartikel-Ensembles wird durch UV-Licht angeregt.

Als einer der wichtigsten Vertreter nasschemisch synthetisierter halbleitender Nanopartikel werden Cadmiumselenit-Nanopartikel (CdSe) betrachtet [Ekimov1993, Nirmal1994, Efros1996, Norris1996]. CdSe-Nanopartikel sind potenzielle Kandidaten für zahlreiche optoelektronische und photonische Anwendungen, wie Displays [Colvin1994, Cho2009] oder als optischer Markierer in der medizinischen und biologischen Analytik [Bruchez1998], da sie mittlerweile in makroskopischen Mengen maßgeschneidert hergestellt und nach den jeweiligen Anforderungen gezielt beschichtet bzw. funktionalisiert werden können.

Doch trotz einer über zehnjährigen intensiven Erforschung der Photolumineszenz von Nanopartikeln sind die dabei auftretenden Prozesse noch nicht völlig verstanden. Im Detail ungeklärt sind nach wie vor die Mechanismen und Einzelprozesse, die beim optischen Übergang aus einem angeregten Zustand stattfinden (z.B. multiexzitonische Zustände). Darüber hinaus müssen für zukünftige industriell hergestellte Massenprodukte die auftretenden Wechselwirkungen der Nanopartikel mit

dem Substrat und mit dem Metall einer elektrischen Kontaktierung gut untersucht und verstanden sein. Neben diesen Einflüssen scheinen sich auch die in der Halbleiterindustrie verwendeten lithographischen Lacke auf Polymerbasis auf die Photolumineszenz der Nanopartikel auszuwirken.

In dieser Arbeit soll die Photolumineszenz einzelner CdSe-Nanopartikel auf kristallinen und metallischen Substratoberflächen untersucht werden. Hierzu werden die CdSe-Nanopartikel unter anderem gezielt in Polymethylmethacrylat (PMMA) eingebettet, um den Einfluss eines technologisch sehr wichtigen Polymers auf die Photolumineszenz zu untersuchen. Darüber hinaus soll das bei vielen Nanopartikeln auftretende Blinken der Photolumineszenz anhand von CdSe-Nanopartikeln untersucht werden.

Ein Beispiel für ein selbstorganisiertes optoelektronisches Bauteil sind die so genannten Nanodrähte [Gudiksen2002, Minot2007, Borgstroem2008, Tomioka2010]. Durch eine geschickte Wahl der Wachstumsparameter lassen sich intrinsische oder dotierte halbleitende Nanodrähte wachsen und wie in dieser Arbeit anhand von GaAs-Nanodrähten gezeigt, auch gezielt ein axialer pn-Übergang realisieren. Eine große Herausforderung bei der Herstellung der Nanodrähte ist das fehlerfreie Kristallwachstum, sowie die Art und Weise wie bei einer Dotierung der Dotierstoff in den Kristall eingebaut wird. In dieser Arbeit wird mit Hilfe der Photolumineszenz die Dotierung von GaAs-Nanodrähten charakterisiert und diskutiert. Darüber hinaus konnte erstmals ein axialer pn-Übergang an GaAs-Nanodrähten nachgewiesen werden. Weiter wird in dieser Arbeit die Elektrolumineszenz der GaAs-Nanodrähte mit pn-Übergang untersucht und diskutiert.

Im einzelnen ist die Arbeit dabei wie folgt strukturiert:

- Abschnitt 2 beschäftigt sich mit grundlegenden Vorbetrachtungen und soll einen theoretischen Überblick über die auftretenden Fragestellungen geben.
- In Abschnitt 3 werden der Messaufbau und das damit verbundene Messprinzip vorgestellt.
- Thema des Abschnittes 4 sind die Untersuchungen an einzelnen CdSe-Nanopartikeln bei tiefen Probertemperaturen. In diesem Abschnitt wird kurz auf die Herstellung der Nanopartikel eingegangen und die Probenpräparation beschrieben. Anschließend werden die durchgeführten Messungen vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert.
- Abschnitt 5 beschäftigt sich mit den optischen Eigenschaften von dotierten GaAs-Nanodrähten. Vorab wird kurz auf die Herstellung der Nanodrähte eingegangen und die Probenpräparation beschrieben. In orts aufgelösten Photolumineszenzmessungen wird der Einfluss auf die optischen Eigenschaften einer p- und einer n-Dotierung vorgestellt und diskutiert. Ferner soll anhand dieser Ergebnisse das Verhalten eines Nanodrahtes mit axialem pn-Übergang beschrieben und diskutiert werden. Weiter werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse von Elektrolumineszenzmessungen an Nanodrähten vorgestellt und diskutiert.
- In Abschnitt 6 werden die wichtigsten Ergebnisse noch einmal zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche folgende Arbeiten gegeben.

2 Grundlagen

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit grundlegenden Vorbetrachtungen und soll einen theoretischen Überblick über die auftretenden Fragestellungen bei der Untersuchung von CdSe(ZnS) Kern-Schale (engl. *core-shell*) Nanopartikeln und GaAs-Nanodrähten geben. Zunächst werden allgemeine Effekte von Nanostrukturen beschrieben. Diese werden dann anhand der in dieser Arbeit untersuchten Materialien spezifiziert.

Weitere Details zu den untersuchten CdSe(ZnS)-Nanopartikeln und GaAs-Nanodrähten – wie etwa die Herstellung/Synthese, Kristallstruktur usw. – werden in den jeweiligen Abschnitten “Optische Untersuchungen an CdSe-Nanopartikeln” und “Optische Charakterisierung von dotierten GaAs Nanodrähten” ausführlich beschrieben.

2.1 Exzitonen im makroskopischen Halbleiterkristall / Photolumineszenz

Eine häufig durchgeführte Methode zur zerstörungsfreien Analyse der elektronischen Zustände von Halbleitern ist die Photolumineszenzspektroskopie (PL-Spektroskopie). Die Photolumineszenzspektroskopie ist eine sehr empfindliche Methode, um sowohl intrinsische als auch defektbedingte elektronische Übergänge in Halbleitern und Isolatoren zu untersuchen. Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Band-Band Übergang für ein Material mit direkter Bandlücke (E_{Gap}). Wird ein Halbleiter bzw. Isolator mit Licht der Energie $\hbar\omega \geq E_{\text{Gap}}$ angeregt, so werden Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband gehoben/angeregt. Dabei hinterlässt das Elektron ein positiv geladenes Loch im Valenzband. Elektron und Loch relaxieren nichtstrahlend bis an die Bandkante. Die Energie wird dabei zu einem großen Teil durch Streuprozesse an Phononen abgegeben. Streuung an Defekten,

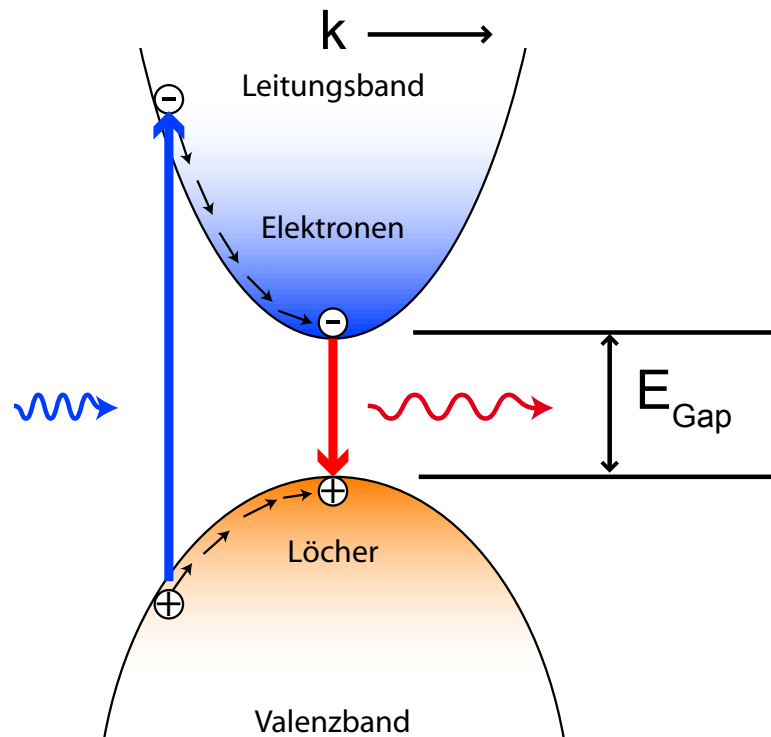


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Photolumineszenz für ein Material mit direktem Bandübergang. Wird ein Halbleiter bzw. Isolator mit Licht der Energie $\hbar\omega \geq E_{\text{Gap}}$ angeregt, so werden Elektronen dabei vom Valenzband in das Leitungsband gehoben. Hierdurch hinterlässt das Elektron ein positiv geladenes Loch im Valenzband. Elektron und Loch relaxieren nichtstrahlend bis an die Bandkante und rekombinieren dort strahlend.

Störstellen und anderen Ladungsträgern trägt auch zur nichtstrahlenden Relaxation bei, jedoch zu einem geringeren Teil. Die Lebensdauer dieser Streuprozesse liegt im Picosekundenbereich und ist somit deutlich schneller als die Mechanismen, die zu einer strahlenden Rekombination führen. Erst an der Bandkante wird die langsamere, strahlende Rekombination wahrscheinlicher (gilt nur für direkte Halbleiter), weil hier die Energie der Bandlücke E_{Gap} für die oben aufgeführten, nichtstrahlenden Streuprozesse, zu groß ist. Bei der Photolumineszenzspektroskopie werden die von strahlenden Rekombinationsmechanismen emittierten Photonen detektiert.

Ein durch die Coulomb-Wechselwirkung aneinander gebundenes Elektron-Loch-Paar wird als Exziton bezeichnet. In einem idealen Volumen-Halbleiter handelt es sich dabei um freie Exzitonen. Der mittlere Elektron-Loch-Abstand ist groß im Vergleich zur Gitterkonstante (Mott-Wannier-Exzitonen). Ein solches Exziton kann sich durch den Kristall des Halbleiters frei bewegen und transportiert dabei seine Anregungsenergie (aber keine Ladung).

Das Elektron und das Loch des Exzitons bilden ein Zwei-Teilchen-System, welches sich analog dem Wasserstoffatom quantenmechanisch beschreiben lässt. Mit Hilfe der Effektiven-Masse-Näherung und unter der Annahme eines effektiven Mediums mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_r ergibt sich die Schrödinger-Gleichung zu [Nolting1993]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_l}\Delta_l + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\left|\vec{r}_e - \vec{r}_l\right|} \right] \psi = E\psi. \quad (2.1)$$

Hierbei ist m_e die effektive Masse des Elektrons und m_l die effektive Masse des Lochs. Mit der reduzierten Masse μ bzw. Gesamtmasse M :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_l}; \quad M = m_e + m_l,$$

ergibt sich dann ausgedrückt in Relativ- und Schwerpunktkoordinaten:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi. \quad (2.2)$$

Mit dem Ansatz ebener Wellen, dem Wellenvektor k und der Energie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$ erhält man die Energieeigenwerte:

$$E_n = E_{\text{Gap}} - \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.3)$$

Folglich gibt es an den Bandkanten gebundene Elektron-Loch-Zustände. Für die Exzitonen-Bindungsenergie (E_{Exziton}) im Grundzustand ($E_{\text{Gap}} - E_{n=1}$) gilt dann:

$$E_{\text{Exziton}} = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \hbar^2} = \frac{\mu}{m_e} \cdot \frac{1}{\epsilon_r^2} \cdot 13,6 \text{ eV}. \quad (2.4)$$

Typischerweise liegt die Exzitonen-Bindungsenergie im Bereich von einigen wenigen Millielektronenvolt, sie ist also bei den meisten Halbleitern kleiner als die

thermische Energie bei Zimmertemperatur ($E_{T=300\text{ K}} = 25\text{ meV}$), weshalb sich exzitronische Zustände bzw. Effekte nur bei tiefen Probertemperaturen untersuchen lassen.

Die Größe eines Exzitons (mittlerer Elektron-Loch-Abstand) ergibt sich dann analog zum Bohrschen-Radius:

$$r_{\text{Exziton}} = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}. \quad (2.5)$$

Aufgrund ihrer geringeren Dielektrizitätskonstanten ϵ_r und ihrer größeren Massen findet man im allgemeinen bei II-VI-Halbleitern deutlich größere Exzitonen-Bindungsenergien E_{Exziton} und kleinere Elektron-Loch-Abstände r_{Exziton} als bei III-V-Halbleitern, wie in Tabelle 2.1 anhand der in dieser Arbeit verwendeten Materialien zu sehen ist.

Die Exzitonen-Lebensdauer für direkte Halbleiter liegt im Bereich von wenigen Nanosekunden [Finkman1986]. Bei indirekten Halbleitern ist die Exzitonen-Lebensdauer dagegen sehr viel länger (Mikro- bis Millisekunden), weil eine Rekombination nur unter Beteiligung von Phononen möglich ist [Landolt-Börnstein2002, Lüttjohann2007]. Die bei der Rekombination von Elektron und Loch frei werdende Energie kann über Photonen, Phononen oder auch über Auger-Prozesse abgegeben werden. Bei der Photolumineszenzspektroskopie werden die emittierten Photonen durch geeignete Spektrometer detektiert. Bei der sogenannten statischen Photo-

	II-VI-Halbleiter: CdSe	III-V Halbleiter: GaAs
$E_{\text{Gap}}(T = 300\text{ K})$	1,73 eV	1,423 eV
$E_{\text{Gap}}(T = 5\text{ K})$	1,84 eV	1,517 eV
E_{Exziton}	16 meV	4,9 meV
r_{Exziton}	4,9 nm	14 nm
m_e/m_0	0,13	0,067
m_l/m_0	0,45 \downarrow 1,1 \perp	0,5
ϵ_r	9	13,18

Tabelle 2.1: Kennwerte für die in dieser Arbeit untersuchten II-VI und III-V-Halbleiter CdSe und GaAs [Ioffe-Institut, Kittel1999].

lumineszenz wird die Probe dabei kontinuierlich durch eine Lichtquelle angeregt (siehe auch Abschnitt 3).

2.1.1 Valenzbandentartung und Spinstruktur des Cadmiumselenits

Die Kristallstruktur des CdSe ist ein hexagonales Wurtzitgitter. In Abbildung 2.2 ist die Dispersionsrelation eines Exzitons in einem Halbleiterkristall mit Wurtzitstruktur schematisch dargestellt. Die Quantenzahlen und die z-Komponenten des Gesamtdrehimpulses j der Lochzustände sind angegeben. In dem II-VI-Halbleiter CdSe setzt sich das Leitungsband aus den 5s-Orbitalen des Cadmiums zusammen [Mortimer1996]. Der Bahndrehimpuls ist hier $l = 0$, so dass nur der Elektronenspin ($s = 1/2$) eine zweifache Entartung $m_s = \pm 1/2$ liefert.

Das Valenzband setzt sich aus den 4p-Orbitalen des Selenes zusammen und besitzt somit einen Bahndrehimpuls von $l = 1$. Über die Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich der Gesamtimpuls des Valenzbandes $j = l \pm s = 3/2$ bzw. $1/2$. Aufgrund der Aufhebung der Symmetrie im Wurtzitkristall muß bei $j = 3/2$ zwi-

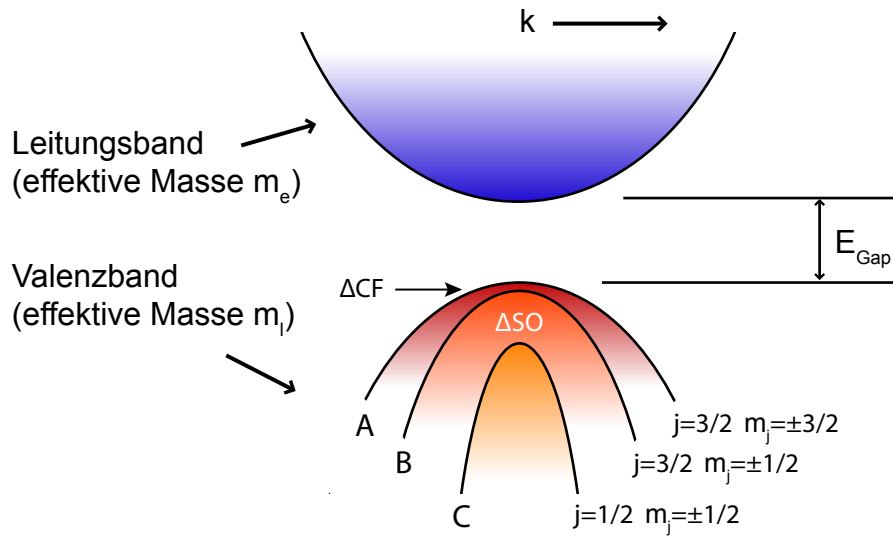


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Dispersionsrelation in einem Halbleiterkristall mit Wurtzitstruktur (Volumen-CdSe). Die Quantenzahlen und die z-Komponenten der Lochzustände sind angegeben.

schen dem A-Band ($m_j = \pm 3/2$) und dem B-Band ($m_j = \pm 1/2$) unterschieden werden. Neben einer unterschiedlichen effektiven Masse der beiden Valenzbänder ist eine Energieaufspaltung von $\Delta CF_{k=0} = 26 \text{ meV}$ zu beobachten. Für das C-Band mit $j = 1/2$ ist eine Energiedifferenz von $\Delta SO_{k=0} = 429 \text{ meV}$ zu beobachten [Sobolev1978, Landolt-Börnstein1979]. CF steht für engl. *crystal field split-off band* und SO für engl. *spin-orbit split-off band*.

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, ist das Exziton ein über die Coulomb-Wechselwirkung gebundenes Elektron-Loch-Paar. Die Spinstruktur des Exzitons ergibt sich somit aus der Kopplung von Elektron- und Lochdrehimpuls $J = j \pm s$. Die Drehimpulsquantenzahl eines Exzitons (für schwere Löcher) beträgt somit $J = 3/2 + 1/2 = 2$ und $J = 3/2 - 1/2 = 1$. Somit sind die Spinkonfigurationen $m_J = \pm 2$ und $m_J = \pm 1$ möglich. Nach den optischen Auswahlregeln $\Delta m_J = 0, \pm 1$ ist eine strahlende Rekombination des Exzitons mit $m_J = \pm 2$ verboten. Daher unterscheidet man zwischen hellen ($m_J = \pm 1$) und dunklen ($m_J = \pm 2$) Exzitonen.

2.2 Systeme mit reduzierter Dimension

Bei den in Abschnitt 2.1 gemachten Betrachtungen wurde davon ausgegangen, dass die räumlichen Abmessungen des Halbleiterkristalls in 3 Dimensionen (L_1, L_2, L_3) sehr viel größer sind, als die der elektronischen de-Broglie-Wellenlänge ($\lambda = h/p$) und der Elektron-Loch-Abstand (r_{Exziton}) des Exzitons ist. Ist die Ausdehnung des Halbleiterkristalls in einer Richtung kleiner als die de-Broglie-Wellenlänge wird die Dimension des Systems von 3D zu 2D reduziert. Entsprechend kann man durch die Einschränkung in einer weiteren Richtung das System von 2D auf 1D und schließlich auch von 1D auf 0D reduzieren. Bei Systemen mit reduzierter Dimension sind gravierende Änderungen zu beobachten. Diese sollen hier anhand der Zustandsdichte $D(\vec{k}) = L_1 L_2 L_3 / (2\pi)^3$ diskutiert werden.

Nimmt man eine zweifache Spin-Entartung und $L = L_1 = L_2 = L_3$ an, lässt sich die Zustandsdichte in reduzierter Dimension wie folgt ausdrücken:

$$D_{3D}(k) = \frac{L^3 k^2}{\pi^2}, \quad D_{2D}(k) = \frac{L^2 k}{\pi}, \quad D_{1D}(k) = \frac{2L}{\pi}, \quad (2.6)$$

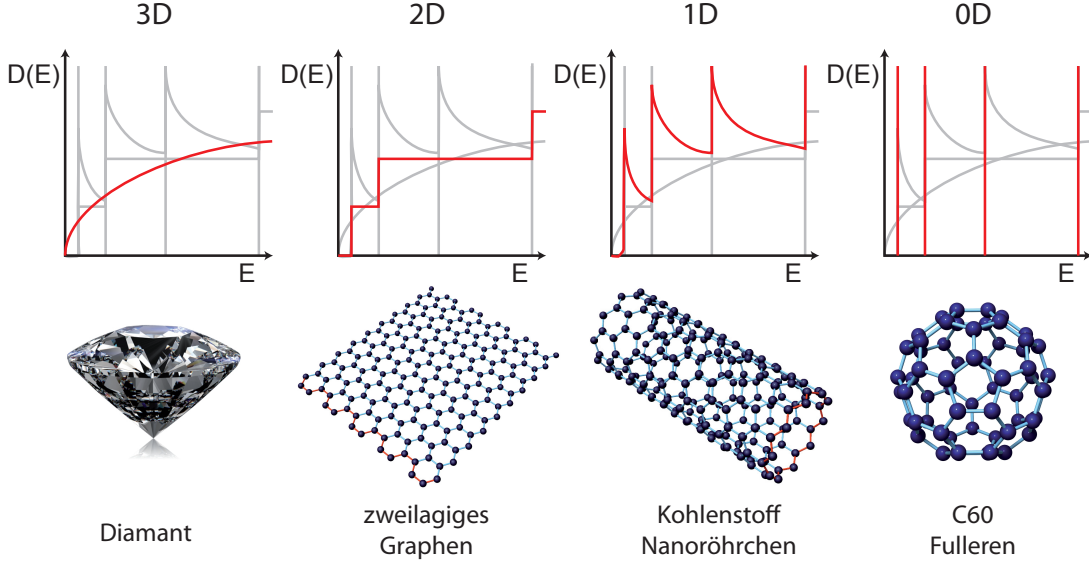


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Zustandsdichte (jeweils in rot) für Elektronen in verschiedenen Dimensionen (3D bis 0D) und als ein Beispiel die damit verbundenen unterschiedlichen Konfigurationen des Kohlenstoffs. Die Gitterabbildungen stammen von H. Nakahara [Nakahara]

Diese Zustandsdichten lassen sich nun unter Kenntnis der Dispersionsrelation $E(\vec{k})$ als Funktion der Energie formulieren [Davies1998, Kittel1999]:

$$D_{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} \quad \propto E^{\frac{1}{2}}, \quad (2.7)$$

$$D_{2D}(E) = \frac{m_*}{\pi \hbar^2} \quad \propto E^0, \quad (2.8)$$

$$D_{1D}(E) = \frac{1}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{m_*}{\hbar^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{E}} \quad \propto E^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.9)$$

Die Zustandsdichte in einem 0D-System ist ähnlich den Zuständen in Atomen quantisiert:

$$D_{0D}(E) \propto \delta(E). \quad (2.10)$$

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2.3 die Zustandsdichte für Elektronen, jeweils in rot für die Fälle 3D bis 0D unter Berücksichtigung der Quantisierung,

dargestellt und als ein Beispiel, die damit verbundenen unterschiedlichen Konfigurationen des Kohlenstoffs, aufgeführt.

2.2.1 Quantenmechanischer Einschluss im nanoskopischen Halbleiterkristall

Aufgrund ihres Durchmessers von $d \approx 4 \text{ nm}$ handelt es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten CdSe-Nanopartikeln um 0-dimensionale Objekte (weitere Details zu den CdSe-Nanopartikeln sind in Abschnitt 4.1.1 zu finden). Nach Tabelle 2.1 ist der Elektron-Loch-Abstand des Exzitons im makroskopischen CdSe-Kristall größer als der Durchmesser der hier untersuchten CdSe-Nanopartikel $d < r_{\text{Exziton}}$ (siehe Abbildung 2.5). Man spricht hier vom starken quantenmechanischen Einschluss oder auch engl. *strong quantum-confinement* [Efros1982]. Bei diesen Bedingungen wird die Quantisierungsenergie für das Loch und das Elektron jeweils deutlich größer als die Coulomb-Wechselwirkung. Die Coulomb-Wechselwirkung ist nun nicht mehr der dominierende Part, und in erster Näherung müssen das Loch und das Elektron wieder als zwei unabhängige Ladungsträger betrachtet werden [Haus1996, Koberling2001]. Allerdings hat sich in diesem speziellen Fall auch der Begriff "Exziton" für das Elektron und das Loch in einem Nanopartikel durchgesetzt.

Für Nanopartikel mit kugelförmiger Struktur lässt sich die räumliche Einschränkung durch einen sphärischen Potentialtopf mit radialsymmetrischem Potential $U(r)$ beschreiben ($r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$). Bei gegebenem Partikeldurchmesser d gilt im einfachsten Fall eines kastenförmigen Potentials:

$$U(r) = \begin{cases} 0 & \text{für } r \leq d \\ \infty & \text{für } r > d \end{cases} \quad (2.11)$$

Zur Bestimmung der Energieeigenwerte $E_{n,l}$ ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung zu lösen (siehe auch Gleichung 2.1). In Kugelkoordinaten ausgedrückt lautet diese [Nolting1993, Wautelet2008]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2Mr^2} \frac{d^2}{dr^2} + U(r) + \frac{\hbar^2}{2Mr^2} l(l+1) \right] u_{n,l}(r) = E_{n,l} u_{n,l}(r) \quad (2.12)$$

Die Lösungen werden durch die Hauptquantenzahl n , die Drehimpulsquantenzahl l und deren z-Komponente m charakterisiert. Entsprechend ihrem Drehimpuls

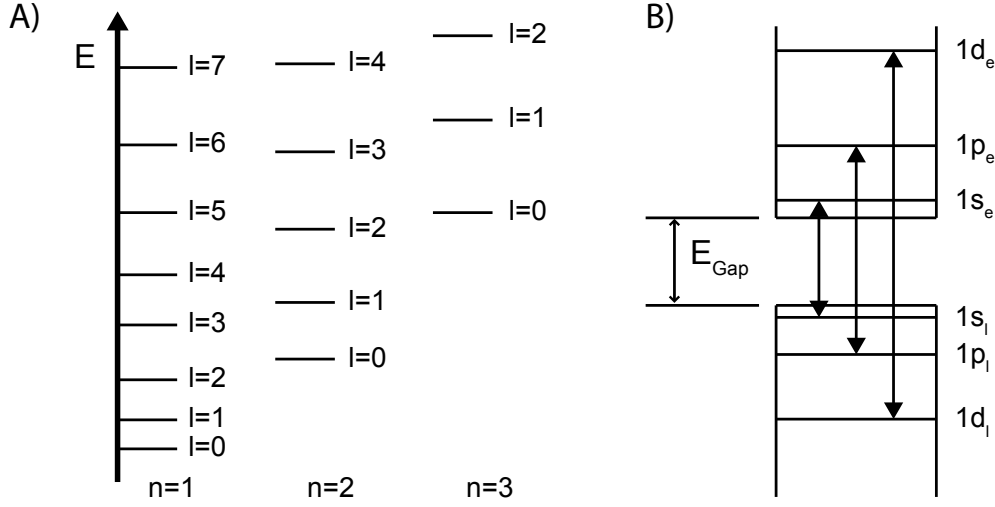


Abb. 2.4: A) Energieniveaus im dreidimensionalen sphärischen Potentialtopf. Die Energieeigenwerte gehören zu den Zuständen mit Quantenzahlen n und l , wobei n die Hauptquantenzahl und l die Drehimpulsquantenzahl ist. Jedes Niveau mit gegebenen l ist $(2l+1)$ -fach entartet [Wautelet2008]. B) Bandstruktur eines sphärischen Nanopartikels mit isotropen effektiven Massen (ohne Wechselwirkung der Ladungsträger) im Zwei-Teilchen-Bild. Die erlaubten optischen Übergänge für das s-, p- und d-Niveau sind durch Pfeile dargestellt.

werden die Zustände analog zum Wasserstoffatom als s-, p-, d- usw. Zustand bezeichnet. Die Entartung der Zustände ist $2l + 1 \rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Für einen sphärischen Potentialtopf lauten dann die möglichen Energieeigenwerte $E_{n,l}$ wie folgt:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2M d^2} \propto d^{-2}. \quad (2.13)$$

Die Gesamtenergie eines Exzitons, das räumlich in einem Nanopartikel mit dem Durchmesser $d < r_{\text{Exziton}}$ eingeschlossen ist, lautet somit:

$$E_{n,l} = E_{\text{Gap}} + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_e^* d^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_l^* d^2}. \quad (2.14)$$

Dabei geht die Bandlücke E_{Gap} des Volumenkristalls und die jeweilige Quantisie-

rungsenergie der beiden Ladungsträger mit ein. Da die Gesamtenergie proportional zu d^{-2} ist, bedeutet somit bereits eine geringe Verkleinerung des Nanopartikeldurchmessers eine beachtliche Vergrößerung der Energie. $\chi_{n,l}$ sind die n -ten Wurzeln der sphärischen Besselfunktion der Ordnung l . Für die Drehimpulsquantenzahl $l = 0$ gilt $\chi_{n,0} = n\pi$. Daher ist hier das Energiespektrum des sphärischen Potentialtopfs das gleiche wie beim eindimensionalen Potentialtopf. Abbildung 2.4A zeigt schematisch das Energiespektrum eines dreidimensionalen sphärischen Potentialtopfs. Wie zu sehen ist, ist hier im Unterschied zum Wasserstoffatom die Drehimpulsentartung aufgehoben, was an der unterschiedlichen Form des Potentials liegt. Abbildung 2.4B zeigt die daraus resultierende Bandstruktur eines sphärischen Na-

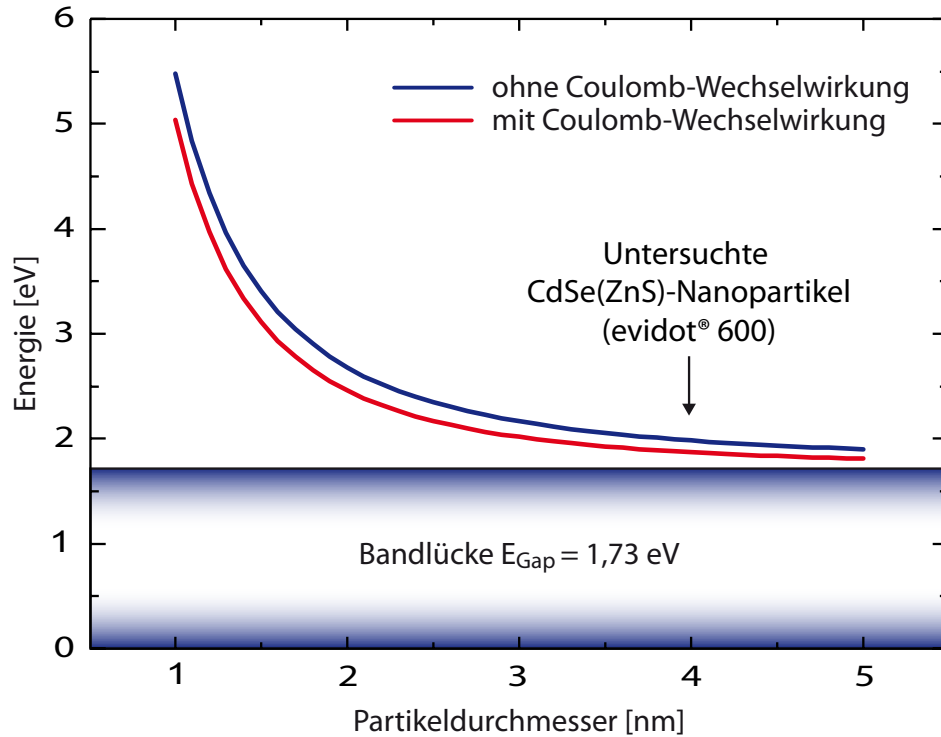


Abb. 2.5: Energie des optischen Übergangs in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers für ein CdSe-Nanopartikel unter Verwendung eines kastenförmigen Potentials. Die Kurven sind nach Gleichung 2.14 und 2.15 berechnet. Die Größe der in dieser Arbeit untersuchten CdSe(ZnS)-Nanopartikel ist markiert.

nopartikels mit isotropen effektiven Massen im Zwei-Teilchen-Bild. Aufgrund der Energie- und Drehimpulserhaltung können in diesem einfachen Bild zwischen den Elektron- und den Lochzuständen nur Übergänge mit gleicher Haupt- und Drehimpulsquantenzahl angeregt werden. Die so erlaubten optischen Übergänge für das s-, p- und d-Niveau sind in Abbildung 2.4B durch Pfeile dargestellt.

Gleichung 2.14 betrachtet allerdings nicht die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch und muss somit noch durch einen Coulombterm $E_{\text{Coul.}}$ ergänzt werden. Die Energie des Grundzustandes kann durch Variationsrechnung bestimmt werden [Brus1984, Schmidt1986, Kayanuma1986, Wautelet2008]:

$$E_{n,l} = E_{\text{Gap}} + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_e^* d^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_l^* d^2} - \underbrace{1,786 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d}}_{E_{\text{Coul.}}} \quad (2.15)$$

Dabei ist zu beachten, dass der Beitrag der Coulomb-Wechselwirkung proportional zu d^{-1} ist.

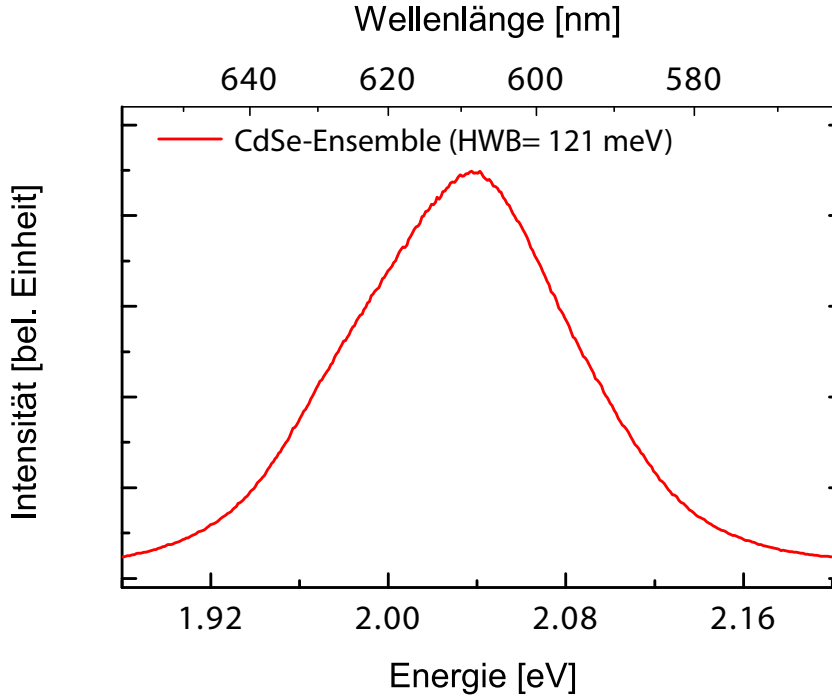


Abb. 2.6: Photolumineszenz eines CdSe-Nanopartikel-Ensembles bei Zimmertemperatur ($T = 300$ K) auf einem Siliziumsubstrat.

Abbildung 2.5 zeigt die Energie des optischen Übergangs eines CdSe-Nanopartikels mit sphärischer Struktur (siehe Gleichung 2.11) in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers (Grundzustand mit $\chi_{1,0} = \pi$) mit (nach Gleichung 2.15) und ohne (nach Gleichung 2.14) Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung. Die in dieser Arbeit untersuchten CdSe(ZnS)-Nanopartikel sind markiert.

Bei Zimmertemperatur ($T = 300$ K) liegt die Bandlücke von Volumen-CdSe bei $E_{\text{Gap}} = 1,73$ eV [Kittel1999] und wie in Abbildung 2.5 zu sehen ist, ist die Energie des optischen Übergangs bei Partikeldurchmessern von unter 5 nm bereits deutlich größer, als die Bandlücke. Über die d^{-2} -Abhängigkeit ist es somit möglich, mit Hilfe von CdSe-Nanopartikeln, den gesamten sichtbaren optischen Bereich abzudecken. Abbildung 2.6 zeigt, beispielhaft, die breite gaussförmige Photolumineszenz ($E_{\text{HWH, Ensemble}} = 121$ meV) eines CdSe-Nanopartikel-Ensembles bei Zimmertemperatur ($T = 300$ K) auf einem Siliziumsubstrat. Aufgrund der mittleren Partikelgröße liegt hier das Maximum der Emission im roten Spektralbereich.

2.3 Allgemeine Übersicht über das Blinken von Nanopartikeln

Untersucht man den zeitlichen Verlauf der Photolumineszenz eines einzelnen Nanopartikels, so lässt sich unter einer kontinuierlichen optischen Anregung (statische Photolumineszenzspektroskopie) ein sporadisches Springen der Photolumineszenz zwischen einem optisch aktiven und einem optisch inaktiven Zustand beobachten (engl. *on/off-state*). Dieses Phänomen wird in der Fachliteratur auch als engl. *blinking* bezeichnet und soll nachfolgend genauer beschrieben werden.

Abbildung 2.7A zeigt sehr anschaulich ein spontanes Springen der Photolumineszenz eines einzelnen CdSe-Nanopartikels zwischen einem optisch aktiven und einem optisch inaktiven Zustand (Blinken) [Frantsuzov2008]. In der Abbildung ist der Verlauf der Photolumineszenzintensität eines einzelnen CdSe-Nanopartikels in einer Zeitreihe dargestellt, bei einer kontinuierlichen und konstanten optischen Anregung.

Für CdSe-Nanopartikel haben Nirmal et al. [Nirmal1996] 1996 zum ersten mal das Blinken beobachtet. Wie in Abbildung 2.7A zu sehen ist, gibt es Phasen, in denen

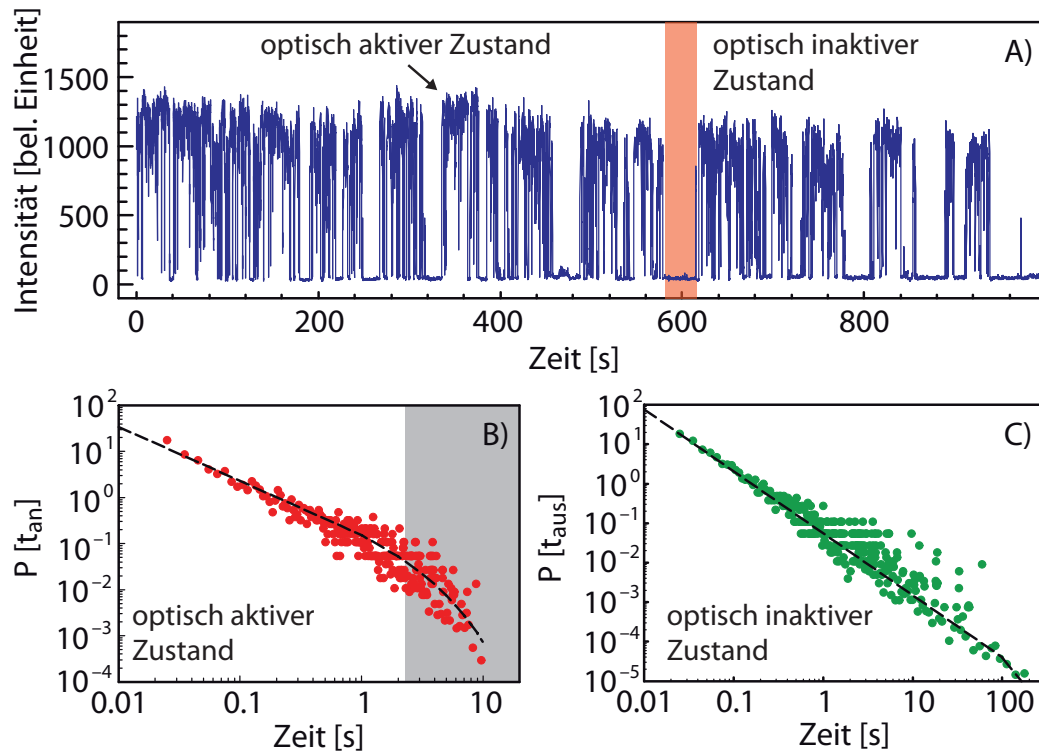


Abb. 2.7: A) Photolumineszenz eines einzelnen CdSe-Nanopartikels dargestellt in einer Zeitreihe. Anscheinend geht die Photolumineszenz spontan vom optisch aktiven in den optisch inaktiven Zustand über und umgekehrt. B) Doppellogarithmische Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichte für den optisch aktiven Zustand. C) Doppellogarithmische Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichte für den optisch inaktiven Zustand. Die Abbildung ist von Frantsuzov et al. adaptiert [Frantsuzov2008].

keine nennenswerte Photolumineszenz zu beobachten ist, das CdSe-Nanopartikel befindet sich hier im optisch inaktiven Zustand (orange hinterlegt). Die Länge dieser inaktiven Phasen scheint zufällig zu sein. Die Zeitskala reicht dabei von wenigen Mikrosekunden bis zu mehreren Minuten.

Weiter ist zu beobachten, dass in den Phasen in denen das CdSe-Nanopartikel Licht emittiert (optisch aktiver Zustand) die Photolumineszenz starken Intensitätsschwankungen unterliegt.

In Abbildung 2.7B und C ist jeweils die Länge der optisch aktiven bzw. optisch inaktiven Phase doppellogarithmisch in einem Histogramm über die Zeit aufgetragen. Es ist gut zu erkennen, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte für den optisch aktiven bzw. optisch inaktiven Zustand einem Potenzgesetz folgt.

Da es zurzeit noch keine allgemein gültige Erklärung für dieses Verhalten gibt, soll nachfolgend eine Übersicht über die bisher gefundenen Fakten gegeben werden. Anschließend werden die momentan wichtigsten Modelle, die das Blinken beschreiben, kurz vorgestellt (siehe auch [Frantsuzov2008]).

a) Existenz eines Potenzgesetzes

In zahlreichen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der optisch aktive bzw. optisch inaktive Zustand eines Nanopartikels einem Potenzgesetz $P(t_{\text{an/aus}}) = t^{-m_{\text{an/aus}}}$ folgt [Kumo2000, Kumo2001, Shimizu2001, Frantsuzov2008]. Dabei zeigt sich, dass im Fall des optisch inaktiven Zustandes der Exponent in einem Bereich zwischen $m_{\text{aus}} = 1,2$ und 2 liegt [Gomez2006, Cichos2007].

Für den optisch aktiven Zustand werden dagegen experimentell deutlich größere Exponenten m_{an} gefunden [Frantsuzov2008]. Nach Untersuchungen von Shimizu et al. [Shimizu2001] zeigt der optisch aktive Zustand allerdings für große Zeiten ein Verhalten, das nicht mehr durch ein Potenzgesetz beschrieben werden kann. Dieser Bereich ist in Abbildung 2.7B grau hinterlegt. Anscheinend tritt hier ein weiterer physikalischer Prozess auf, der in der Lage ist die Wahrscheinlichkeitsdichte des optisch aktiven Zustandes merklich zu reduzieren. Ein korrespondierendes Verhalten für den optisch inaktiven Zustand wurde bisher noch nicht beobachtet.

b) Potenzgesetz der spektralen Leistungsdichte

Aus frequenzabhängigen Messungen von Pelton et al. [Pelton2004] ergibt sich, dass die spektrale Leistungsdichte der Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikel-Ensembles ebenfalls durch ein Potenzgesetz $p(f) \sim f^{-a}$ mit $a \approx 2$ beschrieben werden kann. Dabei haben sie die Intensitätsfluktuationen eines Nanopartikel-Ensembles in Abhängigkeit von der Fluktuationsfrequenz ($f = 200$ Hz bis 3 kHz) ausgewertet. Die spektrale Leistungsdichte gibt die abgegebene Leistung eines Signals innerhalb eines bestimmten Frequenzbandes an und wird mit Watt/Herz angegeben.

Mittlerweile konnte dieses Verhalten auch an einzelnen CdSe-Nanopartikeln beobachtet werden [Pelton2007].

c) Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtintensität

Anscheinend ist das Blinken der Nanopartikel auch von der eingestrahlten Lichtintensität abhängig. Bei einer kontinuierlichen optischen Anregung eines Nanopartikel-Ensembles ist eine Verringerung der abgegebenen Photolumineszenzintensität über die Zeit zu beobachten. In Phasen bei der die optische Anregung unterbrochen wurde, ist jedoch eine Regeneration der Probe zu beobachten [Chung2004]. Weiter konnte in Experimenten von Tang et al. und Stefani et al. [Tang2005, Stefani2005] gezeigt werden, dass sich der in Punkt a) beschriebene Einbruch in der Statistik des optisch aktiven Zustands entgegengesetzt proportional zur eingestrahlten Lichtintensität verhält.

d) Keine Temperaturabhängigkeit

Sehr erstaunlich ist, dass die Steigung der Ausgleichsgeraden in der doppellogarithmischen Darstellung (siehe Punkt a und Abbildung 2.7B und C) nicht von der Temperatur abzuhängen scheint. Für den Temperaturbereich von $T = 10$ K bis 400 K ist praktisch keine Änderung zu beobachten [Kumo2000, Kumo2001, Shimizu2001]. Dieser Sachverhalt führt zu der Spekulation, dass es sich bei dem Phänomen des Blinkens um einen Tunnelprozess oder einen anderen temperaturunabhängigen Prozess handelt.

e) Spektrale Diffusion

Weiter scheint es eine Verbindung zu der aus der Einzelmolekülspektroskopie bekannten spektralen Diffusion zu geben [Neuhauser2000]. Große energetische Verschiebungen im Spektrum fallen zeitlich mit seltenen Sprüngen in der Intensität zusammen. Dieses deutet auf eine direkte Wechselbeziehung zwischen der spektralen Diffusion und der Unterbrechung der Emission durch die Umverteilung der Ladungen an oder in der Nähe der Nanopartikeloberfläche hin (siehe auch Abschnitt 2.3.1).

f) Kontinuierliche Verteilung der Photolumineszenzintensität und der Lebensdauer des optischen Übergangs

Wie Abbildung 2.7A zeigt, verhält sich das Blinken nicht wie ein typisches Telegraphen-Rauschen [Cook1985], in dem ein System exakt/diskret zwischen zwei optischen Zuständen statistisch verteilt hin und her springt. Eher ist eine kontinuierliche Verteilung der detektierten Photolumineszenzintensität für ein bestimmtes Zeitintervall zu beobachten.

Schlegel et al. [Schlegel2002] fanden heraus, dass bei Nanopartikeln die Lebensdauer des optischen Übergangs nicht unbedingt konstant sein muss. Die Anzahl der optischen Rekombinationen pro Zeitintervall sind maßgeblich für die abgegebene Photolumineszenzintensität des Nanopartikels. Schlegel et al. konnten zeigen, dass die kontinuierliche Verteilung der detektierten Photolumineszenzintensität mit einer kontinuierlichen Änderung der Zerfallsrate des optischen Übergangs verknüpft ist.

Sher et al. [Sher2008] beobachtete Lebensdauern, die deutlich größer als die typischen $\tau_r \sim 20 \text{ ns}$ sind und hin zu längeren Zeiten exponentiell statistisch verteilt sind.

g) Die Abhängigkeit von elektrischen Feldern

In Arbeiten von Issac et al. und Cichos et al. [Issac2005, Cichos2007] konnte zudem auch eine Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl des umgebenen Mediums auf die Steigung der Ausgleichsgeraden in der doppellogarithmischen Darstellung gefunden werden. Es konnte gezeigt werden, dass sich für kleine Dielektrizitätszahlen die Steigung vergrößert. Die Tendenz der Nanopartikel zum Blinken wird so geringer.

Zusätzlich konnte Park et al. [Park2007] zeigen, dass auch ein externes elektrisches Wechselfeld die optische Emission einzelner Nanopartikel manipuliert. Es ist eine mit der Feldstärke korrelierende Änderung der Photolumineszenzintensität zu beobachten.

Ein erstes Modell für das Blinken von Nanopartikeln haben A. Efros und M. Rosen vorgestellt [Efros1997]. Dieses ist ein extrem erfolgreiches Modell, welches innerhalb der wissenschaftlichen Gemeinde weitgehend akzeptiert ist. Im folgendem Abschnitt soll kurz das Efros-Rosen-Modell vorgestellt werden und auf weitere Modelle eingegangen werden, die das Efros-Rosen-Modell erweitern bzw. ergänzen.

2.3.1 Das Efros-Rosen-Modell

Abbildung 2.8 zeigt ein schematisches Diagramm eines einzelnen CdSe-Nanopartikels in seinem neutralen und geladenen Zustand. In der Abbildung sind die beim Blinken von Nanopartikeln auftretenden unterschiedlichen Prozesse exemplarisch durch Pfeile an den jeweiligen Stellen markiert. Der zeitliche Verlauf der Photolumineszenzintensität ist ein Ausschnitt aus Abbildung 2.7.

Die optische Anregung eines neutralen CdSe-Nanopartikels (Abbildung 2.8A) führt zu der beobachteten Photolumineszenz (siehe auch Abschnitt 2.1 bzw. 2.2.1). Die Lebensdauer des optisch angeregten Zustandes beträgt bei CdSe-Nanopartikeln in der Regel $\tau_r \sim 10$ ns bis 100 ns [Klimov2000].

Nach A. Efros und M. Rosen [Efros1997] wird die Photolumineszenz nun durch die Anwesenheit einer einzelnen zusätzlichen Ladung innerhalb des Nanopartikels unterdrückt. Das Nanopartikel wird dann als “ionisiert” bezeichnet und befindet sich im optisch inaktiven Zustand.

Die Ionisation des Nanopartikels kann durch eine Auger-Autoionisation (Abbildung 2.8B) über eine spezielle Auger-Rekombination geschehen. Bei der Auger-Rekombination in Volumen-Materialien wird beim Zerfall eines Elektron-Loch-Paares die dabei frei werdende Energie an ein Leitungsbandelektron übertragen. Dieses Leitungsbandelektron wird dadurch angeregt und relaxiert anschließend wieder zurück an die Leitungsbandkante. Die Auger-Rekombination ist folglich ein optisch nichtstrahlender Prozess.

Da Nanopartikel in diesem Sinn kein Leitungsband besitzen, in dem weitere Elektronen zur Verfügung stehen, ist hier eine Auger-Rekombination nur möglich, wenn sich bei einer optischen Anregung gleichzeitig zwei Elektron-Loch-Paare (Biexziton) gebildet haben. Zerfällt eines der beiden Elektron-Loch-Paare ist es möglich, dass die dabei frei werdende Energie eine der noch verbleibenden Ladungen (Elektron oder Loch) über das Vakuumniveau hinaus anregt, welche anschließend in der

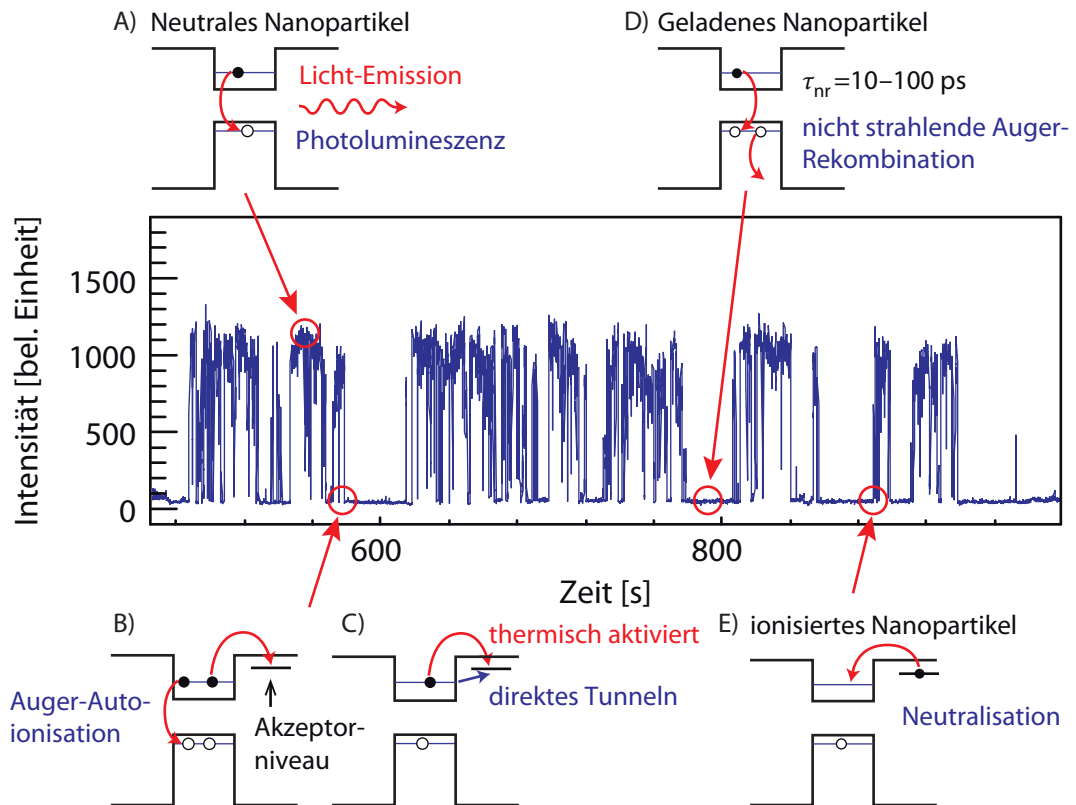


Abb. 2.8: Schematisches Diagramm eines einzelnen Nanopartikels in seinem neutralen und geladenen Zustand. Der zeitliche Verlauf der PL-Intensität ist ein Ausschnitt aus Abbildung 2.7. Die optische Anregung eines neutralen Nanopartikels (Abbildung A) führt zu der beobachteten Photolumineszenz. Die optische Anregung eines geladenen Nanopartikels (Abbildung D) führt zu schnellen nicht strahlenden Auger-Rekombinationen. Abbildungen B,C und E zeigen schematisch die Mechanismen, die zu einer Ionisierung bzw. zurück zu einem neutralem Nanopartikel führen.

Umgebung des Nanopartikels gebunden werden kann. Wie in Abbildung 2.8C zu erkennen ist, ist eine Ionisation eines Nanopartikels aber auch über eine thermische Aktivierung oder auch über ein direktes Tunneln einer Ladung denkbar.

Die noch im Nanopartikel verbleibende Ladung versetzt das Nanopartikel dann permanent in den optisch inaktiven Zustand (siehe Abbildung 2.8D). Wird ein ionisiertes Nanopartikel erneut angeregt, bildet sich zwar ein Elektron-Loch-Paar (Exziton), dieses strahlt seine Rekombinationsenergie aber nicht in Form eines Photons wieder ab, obwohl dieser Rekombinationsmechanismus im Grunde optisch erlaubt ist, sondern überträgt sie aufgrund von Auger-Prozessen an die im Nanopartikel verbleibende Ladung. Diese wird so wiederum angeregt und relaxiert nichtstrahlend.

Für CdSe-Nanopartikel ist die nichtstrahlende Auger-Rate deutlich schneller (Lebensdauer: $\tau_{nr} \sim 10 - 100$ ps) als die optische Zerfallsrate des Exzitons (Lebensdauer $\tau_r \sim 10 - 100$ ns), wodurch die Wahrscheinlichkeit für die deutlich langsamere strahlende Rekombination des Exzitons sehr gering wird und somit die Photolumineszenzintensität einbricht [Klimov2000].

Abbildung 2.8E zeigt schematisch den Mechanismus, der wieder zu einem neutralen Nanopartikel führt, in dem eine externe Ladung in das Nanopartikel zurückkehrt. Eine strahlende Rekombination des Exzitons ist nun wieder ohne weiteres möglich, und das Nanopartikel springt zurück in den optisch aktiven Zustand.

Da das Efros-Rosen-Modell [Efros1997] in Ansätzen nur Punkt a aus Abschnitt 2.3 erklären kann, haben sich in den letzten Jahren eine Vielzahl von weiteren Modellen bzw. Modifikationen des Efros-Rosen-Modells gebildet, die hier kurz aufgezählt werden sollen.

Kuno et al. [Kuno2001] schlagen vor, das Efros-Rosen-Modell mit einer in der Höhe bzw. der Breite fluktuierenden Tunnelbarriere zwischen einem Elektron in dem Nanopartikel und einem Zustand ausserhalb des Nanopartikels (engl. *trap-state*) zu ergänzen (engl. *fluctuating barrier model*). Außerdem wird postuliert, dass sich während des Tunnelprozesses die lokale Umgebung des Nanopartikels ändert, sodass sich zwischen jedem Aktiv-Inaktiv- bzw. Inaktiv-Aktiv-Übergang der Photolumineszenz die Tunnelbarriere ändert. Dieser Tunnelprozess passt gut zu der in Abschnitt 2.3 Punkt d diskutierten Unabhängigkeit des Blinkens von der Temperatur (siehe auch Abbildung 2.8C).

In einer etwas anderen Betrachtung von Shimizu et al. [Shimizu2001] diffundiert das Akzeptor-Energieniveau (siehe Abbildung 2.8) des Zustands außerhalb des Nanopartikels selbst mit einem Potenzgesetz und führt so zu der Wahrscheinlich-

keitsverteilung (engl. *spectral-diffusion model*).

Um das sehr große Zeitintervall, in dem das Blinken auftritt, zu beschreiben, schlagen Margolin et al. [Margolin2006] vor, dass das aus dem Nanopartikel ausgetretene Elektron sich dreidimensional um das Nanopartikel herumbewegt (engl. *spatial-diffusion model*). Dabei durchläuft es unterschiedlich lange Bahnen, bis es wieder in die Nähe des Nanopartikels kommt und reabsorbiert wird. Weiter kann es mit einer geringen Wahrscheinlichkeit vorkommen, dass das Elektron nicht wieder zurückfindet und das Nanopartikel so lange in dem optisch inaktiven Zustand verweilt bis es sich ein weiteres freies Elektron einfängt.

Frantsuzov und Marcus schlagen ein Fluktuieren der nicht strahlenden Zerfallsrate selbst vor [Frantsuzov2005]. Durch diesen Ansatz ließe sich auch die in Abschnitt 2.3 Punkt f diskutierte kontinuierliche Verteilung der Photolumineszenzintensität beschreiben (engl. *fluctuating non-radiative rate model*).

Im Jahr 2002 stellte Verberk et al. [Verberk2002] die Hypothese auf, dass sich, wie bereits erwähnt, in der näheren Umgebung eines Nanopartikels eine Vielzahl von Zuständen befinden müssen, die Elektronen aufnehmen können (engl. *multiple trap model*). Da dieses Model sehr relevant für die in dieser Arbeit verwendeten Proben ist, soll es hier etwas ausführlicher beschrieben werden (siehe auch Abschnitt 4.2).

2.3.2 Das Verberk-Modell

Bereits 1997 konnten Dabbousi et al. [Dabbousi1997] an CdSe-Nanopartikel-Ensembles zeigen, dass sich die optische Effizienz von CdSe-Nanopartikeln deutlich steigern lässt, wenn man sie mit ZnS beschichtet und somit die elektronische Struktur der direkten Umgebung des Nanopartikels verändert (siehe auch Abschnitt 4.1.1).

Verberk [Verberk2005] und Issac et al. [Issac2005] konnten darüberhinaus zeigen, dass sich die Wahrscheinlichkeitsdichte des optisch inaktiven Zustandes über die Art des Polymers, in das die CdSe(ZnS)-Nanopartikel eingebettet sind, manipulieren lässt. Issac et al. konnten beobachten, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte des optisch inaktiven Zustandes abnimmt, wenn die Dielektrizitätszahl des Materials,

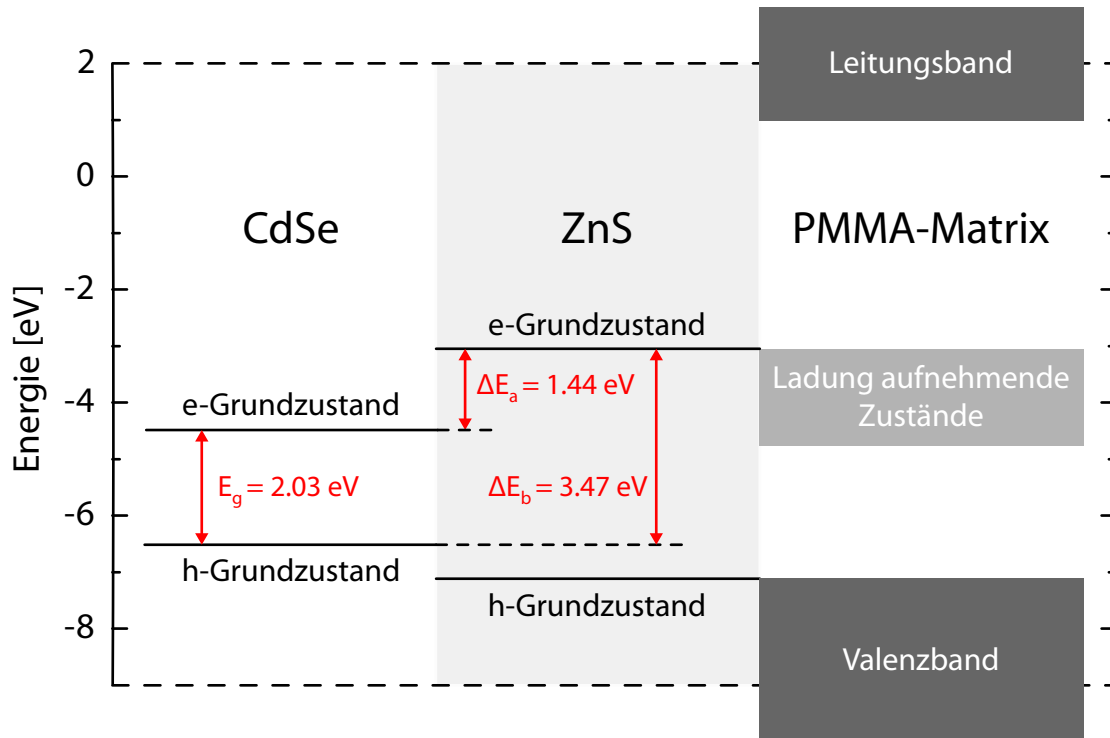


Abb. 2.9: Energieniveaustruktur eines CdSe(ZnS)-Nanopartikels in einer PMMA-Matrix. Die CdSe(ZnS) Daten wurden [Wei1998, Wei2000, Kim2001] entnommen. Die Daten für das PMMA wurden von [Duke1976, Fabish1976] adaptiert.

in die die CdSe-Nanopartikel eingebettet sind, ebenfalls geringer wird.

Ein in Polymethylmethacrylat (PMMA; $\epsilon_{r, \text{PMMA}} = 3,4$ [PMMA-Data]) eingebettetes CdSe-Nanopartikel ist demnach weniger häufig im optisch inaktiven Zustand als ein CdSe-Nanopartikel, welches sich direkt auf einer kristallinen Quarzglas- oder Siliziumoberfläche ($\epsilon_{r, \text{Quarz}} = 3,8$ [Issac2005] und $\epsilon_{r, \text{Si}} = 11,9$ [Schäffler1997]) befindet.

Die in dieser Arbeit untersuchten CdSe-Nanopartikel besitzen ebenfalls eine ZnS-Schale (siehe auch Abschnitt 4.1.1). Ausserdem ist das Probendesign so gewählt, dass sich die CdSe-Nanopartikel, eingebettet in einer $d = 20 \text{ nm}$ dicken PMMA-Schicht, auf der Substratoberfläche befinden (siehe auch Abschnitt 4.2). Das hier untersuchte Probensystem entspricht somit genau dem Probensystem bei Verberk

et al. und Issac et al. [Verberk2005, Issac2005].

Nach Verberk et al. [Verberk2002, Verberk2005] befinden sich in der näheren Umgebung eines Nanopartikels eine Vielzahl von Zuständen, die Elektronen aufnehmen können engl. *trap-states*. Diese Zustände weisen eine statistische Verteilung der Besetzungs- bzw. Zerfallsrate auf. Weiter wird postuliert, dass die energetische Lage und die Tiefe des Potentialtopfes jedes einzelnen Zustands fluktuiert.

Nach Verberk et al. ergibt sich der Exponent für den optisch inaktiven Zustand m_{aus} des Potenzgesetzes aus:

$$m_{\text{aus}} = 1 + \sqrt{\Delta E_a / \Delta E_b}. \quad (2.16)$$

ΔE_a entspricht dabei dem Bandversatz durch die ZnS-Schale und somit der Tunnelbarriere des Elektrons aus dem Nanopartikel heraus. ΔE_b entspricht wiederum der Barriere des externen Zustands zurück in den Grundzustand des Nanopartikels (siehe auch Abbildung 2.9). Da immer $\Delta E_a < \Delta E_b$ gilt, folgt $m_{\text{max}} = 2$ (siehe Abschnitt 2.3 Punkt a).

Wie in den Modellen von Kuno et al. und Shimizu et al. [Kuno2001, Shimizu2001] bereits beschrieben, setzt auch das Verberk-Modell auf Tunnelprozesse auf und ist somit temperaturunabhängig.

3 Messaufbau

Für die optische Charakterisierung von Nanomaterialien wurde im Rahmen dieser Dissertation ein optisches Mikroskop konstruiert und optimiert, mit dem makroskopische und orts aufgelöste Photolumineszenz- sowie Elektrolumineszenzmessungen bei Probertemperaturen von $T = 6\text{ K}$ bis $T = 350\text{ K}$ möglich sind. Nachfolgend wird dieser Messaufbau im Detail beschrieben.

3.1 Beschreibung des optischen Mikroskops

3.1.1 Mikro-Photolumineszenz-Messaufbau

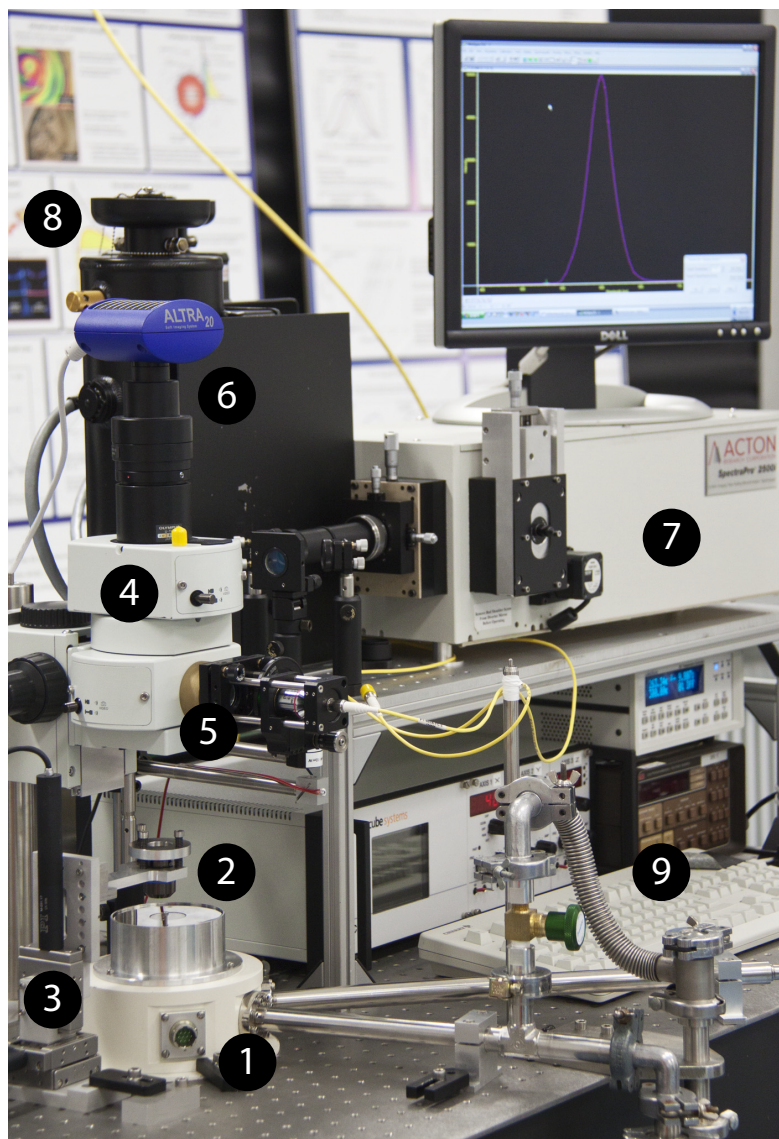
Der Mikro-Photolumineszenz-Messaufbau (μ -PL) besteht aus den, in Abschnitt 3.2 beschriebenen, Anregungslasern, einem Mikroskop in konfokaler Geometrie, einem Durchfluss-Mikroskopkryostaten (siehe Abschnitt 3.3) sowie einem abbildenden Gitterspektrographen nach Czerny-Turner [Czerny1930].

Diese Komponenten sind samt weiterer optischer Komponenten wie Umlenkspiegel und Filter zur Reduktion von Schwingungen auf einem mit Luft gedämpften optischen Tisch fixiert.

Abbildung 3.1 zeigt ein Foto des gesamten Messaufbaus, in dem die wichtigsten Komponenten markiert und benannt sind. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 3.2 zudem eine schematische Darstellung des Messaufbaus.

Als optischer Detektor für den Bereich von $\lambda = 200\text{ nm}$ bis $\lambda = 1050\text{ nm}$ steht ein flüssig Stickstoff (LN_2) gekühlter, Charge-coupled Device Detektor (CCD) der Firma *Princeton Instruments* vom Typ Spec-10 zur Verfügung. Der CCD-Chip des Detektors dient hier als Multi-Kanal-Detektor. Bei Verwendung eines Gitters mit $G = 150\text{ mm}^{-1}$ und 1340 Pixeln in der spektralen Detektionsebene deckt der Detektor in erster Ordnung einen Spektralbereich von $\approx 350\text{ nm}$ ab.

Da ein abbildender Spektrograph nach Czerny-Turner eine Punkt-zu-Punkt Abbildung des Eingangsspalt auf die flache Ausgangsebene durchführt, ist das Auflösungsvermögen (für einzelne Emittoren wie z.B. einzelne Nanopartikel) des Spektrographen durch die Breite des jeweiligen kleineren Spaltes gegeben. Die Pixelbreite des CCD-Detektors von $20\text{ }\mu\text{m}$ bildet dabei den Ausgangsspalt. Um die Detektionsempfindlichkeit des Detektors zu steigern wurden jedoch zwei



- 1) Mikroskopkryostat
- 2) Plan-Achromat
- 3) x-y-z Positionierer
- 4) Mikroskopkopf
- 5) Kollimier-Optik
- 6) visuelle Kamera
- 7) Spektrograph
- 8) CCD-Detektor
- 9) Steuerelektronik

Abb. 3.1: Mikro-Photolumineszenz-Messaufbau

benachbarte Pixel gruppiert. Man spricht hier von engl. *binning*. Der Ausgangspalt ist nun effektiv als $b_{\text{Spalt}} = 40 \mu\text{m}$ breit anzusehen.

Die Breite des Eingangspalts sollte hiervon nicht all zu groß abweichen. Für alle Messungen wurde eine feste Breite des Eingangspalts von $80 \mu\text{m}$ gewählt.

Das spektrale Auflösungsvermögen des Czerny-Turner-Gitterspektrographen ergibt sich aus [Czerny1930, Kuzmany1990]:

$$\Delta\lambda = \frac{f \cdot \lambda + b_{\text{Gitter}} \cdot b_{\text{Spalt}}}{f \cdot m \cdot b_{\text{Gitter}} \cdot G}. \quad (3.1)$$

Mit einer Brennweite des Spektrographen (*Acton Research* Typ SpectraPro 2500i) von $f = 500 \text{ mm}$, einer Gitterkonstanten von $G = 150 \text{ mm}^{-1}$ und einer Gitterbreite von $b_{\text{Gitter}} = 68 \text{ mm}$ ergibt sich in erster Ordnung ($m = 1$) das Auflösungsvermögen:

$$\Delta\lambda(\lambda = 610 \text{ nm}) = 0,59 \text{ nm} \longrightarrow \Delta E = 1,9 \text{ meV}.$$

Dieses Auflösungsvermögen mit einem 2x Binning reicht somit für alle in dieser Arbeit durchgeführten Experimente aus.

Zur Anregung der Probe wird das Laserlicht mittels Glasfasern (siehe Abschnitt 3.2) in den Mikroskopkopf eingekoppelt und dort durch ein Mikroskopobjektiv kollimiert. Dieses hat exakt die gleiche numerische Apertur wie die Faser ($NA = 0,1$). Gleichzeitig wird so der dadurch entstehende kollimierte Lichtstrahl auf einen Durchmesser von ca. $D = 8 \text{ mm}$ aufgeweitet.

Da der Strahldurchmesser nach Formel 3.2 (siehe unten) in den Durchmesser des Brennflecks eingeht, hat die Strahlaufweitung einen Einfluss auf die Ortsauflösung des Mikroskops.

Über einen drehbaren Graukeil, mit dem man das Anregungslicht über ein logarithmisches Profil um einen Faktor von bis zu 10^4 abschwächen kann, gelangt das Anregungslicht durch einen Kurzpassfilter auf einen Strahlteiler und wird von dort nach unten reflektiert. Die Kante des Kurzpassfilters ist so ausgelegt, dass er maximal nur noch die jeweilige Wellenlänge des Anregungslasers durchlässt, alle höheren Wellenlängen werden geblockt. So wird verhindert, dass die durch den Laser angeregte breitbandige Lumineszenz des Fasermaterials sich mit in das Messsignal mischt. Zusätzlich wird dieser Effekt reduziert, indem jeweils eine möglichst kurze Faser ($l = 1,5 \text{ m}$) zum Einsatz kommt.

Um weitere Verluste bei der Anregungsleistung zu reduzieren, werden dichroiti-

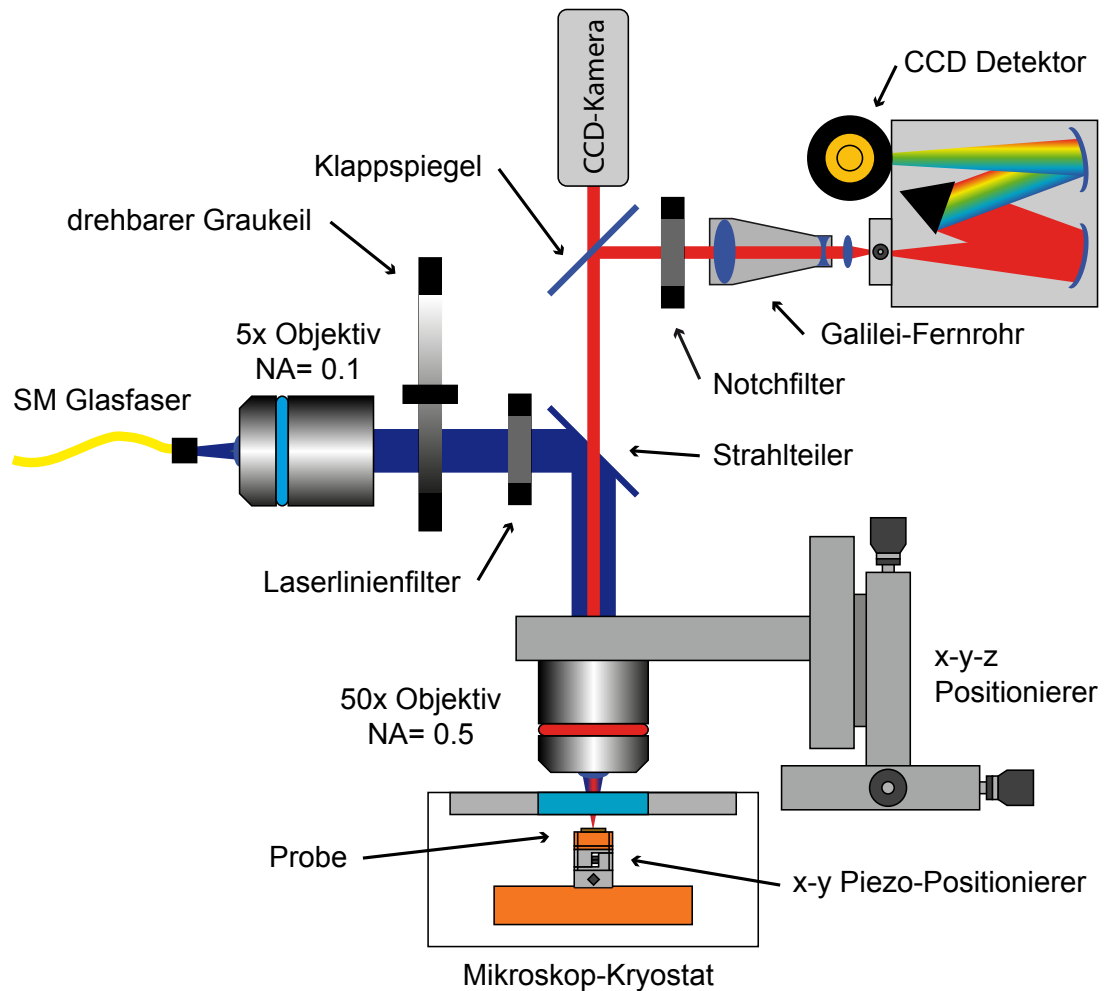


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des μ -Photolumineszenz-Messaufbaus: Das Anregungslicht (Laserstrahl) wird über einen Strahlteiler auf das 50x Mikroskopobjektiv gelenkt. Der Strahl wird durch das Objektiv auf die Probe fokussiert. Die Probe befindet sich in einem Mikroskopkryostaten. Das Objektiv sammelt das Licht der Probe ein und leitet es über einen klappbaren Umlenkspiegel wahlweise zum Spektrographen oder zu einer Farb-CCD-Kamera für visuelle Beobachtungen weiter.

sche Strahlteiler verwendet. Diese haben bei der Wellenlänge des Anregungslasers ($\lambda = 405 \text{ nm}$ bzw. 532 nm) eine Reflektivität von $\approx 99,8\%$. In dem für die Messungen relevanten spektralen Bereich oberhalb der Laserwellenlänge ist die Transmission des jeweiligen dichroitischen Strahlteilers zu der eines Glas-Strahlteilers mit Antireflexbeschichtung vergleichbar ($\approx 96\%$).

Vom Strahlteiler aus trifft das Anregungslicht auf einen Plan-Achromaten mit einer numerische Apertur von $NA = 0,5$ bei einer Brennweite von $f = 3,6 \text{ mm}$.

In der Fokusebene des Mikroskopobjektivs befindet sich die Probe. Die Größe des Laserpunktes auf der Probe (Brennfleck) bestimmt somit die Ortsauflösung des Mikroskops. Der Durchmesser des Brennflecks ist gegeben durch [Kuzmany1990]:

$$d = 1,27 \cdot f \cdot \lambda \cdot \frac{M^2}{D}. \quad (3.2)$$

Mit einer Beugungsmaßzahl von $M^2 = 1,2$ (gegeben durch die Single-Mode-Faser; siehe Abschnitt 3.2) sowie einem Strahldurchmesser von $D = 8 \text{ mm}$ und einer Laserwellenlänge von $\lambda = 405 \text{ nm}$ bzw. 532 nm ergibt sich ein theoretischer Brennfleckdurchmesser d von:

$$\lambda = 405 \text{ nm} \longrightarrow d = 333 \text{ nm},$$

$$\lambda = 532 \text{ nm} \longrightarrow d = 438 \text{ nm}.$$

In der Praxis ist dieser Brennfleckdurchmesser nicht vollständig erreichbar. Erstens geht Formel 3.2 davon aus, dass das System perfekt fokussiert ist und zweitens ist der Plan-Achromat nicht auf die Dicke ($1/20 \text{ Zoll}$) und Brechzahl ($n_{\lambda=589 \text{ nm}} = 1,54$) des optischen Fensters (Quarz) des Mikroskopkryostaten (siehe Abschnitt 3.3) korrigiert. Dieser Sachverhalt führt aufgrund der Brechung des Anregungslichts an dem Quarzfenster zu sphärischer Aberration. Die optische Abbildung wird dadurch weichgezeichnet und kontrastarm; der Brennfleck bildet eine Koma aus.

Das Mikroskopobjektiv selbst kann über eine Mechanik in der x-y-z-Richtung bewegt werden. Die drei Achsen, können jeweils durch einen DC-Elektromotor der Firma *Physik Instrumente GmbH* Typ M231.17 mit einer Verstellgenauigkeit von 200 nm auf eine Distanz von $\pm 8 \text{ mm}$ variiert werden, sodass ein beliebiger Ort auf der Probe angefahren werden kann. Die Fokussierung des Laserstrahls auf die Probe wird über die Verstellung der z-Achse realisiert.

Neben der einmaligen Positionierung mit Hilfe der x-y-Motoren können diese auch zum großflächigen Abrastern der Probe verwendet werden. Bei einer Schubumkehr ist allerdings ein Totspiel in der Größenordnung von $2\,\mu\text{m}$ zu beachten, welches aber durch eine geschickte Ansteuerung der DC-Motoren in einem ausreichenden Maße kompensierbar ist.

Bei dieser Betriebsart des Mikroskops ist aber immer zu beachten, dass das Mikroskopobjektiv durch die x-y-Motoren aus der exakten optischen Achse des Mikroskops herausbewegt wird. Das hat eine optische Dejustage des Messweges, über den das Licht in den Spektrographen gelangt, zur Folge (siehe Abbildung 3.2). Da das Mikroskopobjektiv auch aus der Mitte des auf $D = 8\text{ mm}$ aufgeweiteten Anregungslichts heraus gefahren wird, wird zum einen die Form des Brennflecks sowie auch die Leistungsdichte auf der Probe negativ beeinflusst.

Um dieser Problematik entgegen zu wirken wurde der Mikroskopkryostat wie in Abschnitt 3.3 beschrieben mit einem zusätzlichen x-y-Positioniersystem ausgestattet, sodass das Mikroskopobjektiv an einem festen Ort in der x-y-Ebene verweilen kann und die Probe selbst positioniert werden kann. Durch Kombination beider Positionierer ist man in der Lage, mit diesem Messaufbau sehr großflächige Probenstrukturen von bis zu $F = 100\text{ mm}^2$ mit einer Positioniergenauigkeit von 200 nm zu untersuchen.

Wie in Abbildung 3.2 zu sehen, wird das von der Probe ausgehende Licht (das Messsignal) wieder durch den Plan-Achromaten eingesammelt. Aufgrund der numerischen Apertur von $NA = 0,5$ wird aber nur das Licht eingekoppelt, das unter einem Öffnungswinkel von 2α die Probe verlässt:

$$\alpha = \frac{\arcsin(NA)}{n}. \quad (3.3)$$

Für $n = 1$ (Brechzahl Luft bzw. Vakuum) ergibt sich $\alpha = 30^\circ$.

Die Transmissionscharakteristik des Strahlteilers ist so ausgelegt, dass das eingesammelte Messlicht transmittiert wird und auf einen Umlenkspiegel trifft. Wird dieser Umlenkspiegel herausgezogen, fällt das Licht auf eine Farb-CCD-Kamera. Mit Hilfe dieser Kamera kann man das Mikroskopbild aufnehmen und bekommt so eine Übersicht über die Probenoberfläche. Dazu kann, zur Ausleuchtung der Probe, eine zusätzliche Weißlichtquelle hinzugeschaltet werden.

Befindet sich der Umlenkspiegel im Strahlengang, wird das Messlicht in Richtung des Spektrographen umgelenkt. Zuvor wird durch ein zur jeweiligen Laser-

wellenlänge passender Notch-Filter der Restanteil des noch im Messlicht verbleibenden Anregungslichts herausgefiltert.

Das Messlicht wird über einen Achromaten auf den Eingangsspalt des Spektrographen fokussiert. Wie im Abschnitt 3.4 beschrieben, kann zur Vergrößerung der Ortsauflösung bei Mikro-Elektrolumineszenz-Messungen vor dem Achromaten ein 10x Teleskop montiert werden.

3.2 Laser als optische Anregungsquelle

Für Photolumineszenzmessungen stehen zwei unterschiedliche Laser als Anregungsquelle zur Verfügung. Zum einen kommt ein Neodym-Vanadat-Laser (Nd:YVO₄) vom Typ *Coherent* Verdi V6 mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$ zum Einsatz. Dieser Laser wird im Dauerstrichmodus (CW-Mode) bei *TEM*₀₀ betrieben und erreicht dabei Ausgangsleistungen von $P = 10 \text{ mW}$ bis $P = 6,5 \text{ W}$.

Weiterhin kommt ein Halbleiterdiodenlaser vom Typ *Linios* Nano250-405 mit einer Wellenlänge von $\lambda = 405 \pm 5 \text{ nm}$ und einer maximalen Ausgangsleistung von $P = 80 \text{ mW}$ zum Einsatz. Dieser Laser kann im CW-Mode, sowie auch über ein externes TTL-Signal bis zu einer Frequenz von $f = 150 \text{ MHz}$ gepulst betrieben werden.

Beide Lichtquellen werden, mit Hilfe geeigneter Glasfasern, in das Mikroskop eingekoppelt (siehe Abbildung 3.2). Für eine maximale Güte des Laserlichts werden hier auf die Wellenlänge des jeweiligen Lasers angepasste Single-Mode-Fasern verwendet.

Bei Benutzung des Neodym-Vanadat-Lasers wäre technisch eine Ausgangsleistung am Faserende von über 60% möglich (bei einer Beugungsmaßzahl des Lasers von $M^2 = 1,1$). Durch bewusstes Verschieben des Brennpunktes der Einkoppeloptik kurz vor die Faseröffnung wird die Leistungsdichte am Ort der Faser deutlich reduziert und die Faser besitzt eine längere Lebensdauer. Mit einem so justierten System erreicht man in der Praxis eine Ausgangsleistung am Faserende von 10% der Eingangsleistung. Um zusätzlich die Faser zu schonen wird der Laser maximal mit einer Ausgangsleistung von $P = 200 \text{ mW}$ betrieben.

Halbleiterdioden-Laser, so wie der hier zum Einsatz kommende Nano250-405, ha-

ben prinzipbedingt kein gaußförmiges Strahlprofil, welches einen stark negativen Einfluss auf die Einkoppeleffizienz in optische Fasern hat. Mit einem Strahldurchmesser von $1,1\text{ mm} \times 2,8\text{ mm}$ (was einer Beugungsmaßzahl von $M^2 > 20$ entspricht) sind mit dem Nano250-405 nur Faserausgangsleistungen von unter einem Prozent der Eingangsleistung möglich.

Durch Inkaufnahme dieses Leistungsverlusts erhält man durch die Glasfaser optimiert ein Licht, welches in der TEM00-Mode schwingt und eine Beugungsmaßzahl von $M^2 \approx 1,2$ besitzt.

3.3 Die Probenkammer

Die zu untersuchende Probe befindet sich bei der Messung in einem Durchfluss-Mikroskopkryostaten (engl. *continuous-flow*) der Firma *Janis Research* vom Typ ST-500 (siehe Abbildung 3.1 und 3.2).

Dieser Mikroskopkryostat wurde umgebaut, um ihn an die durch das Experiment gegebenen Bedingungen anzupassen. Der ursprüngliche Kühlfinger, der auch als Probenhalter fungiert, wurde durch ein piezo-getriebenes x-y-Positioniersystem (der Firma *attoCube*) inkl. einer PID geregelten elektrischen Heizung ergänzt. Zudem erhielt der Kryostat ein Schnellwechselsystem für den Probenhalter.

In dem so modifizierten Messaufbau können Probentemperaturen von $T = 6\text{ K}$ bis $T = 350\text{ K}$ eingestellt werden. Zum Erreichen dieser tiefen Temperaturen wird die Basis des evakuierten Kryostaten kontinuierlich mit flüssigem Helium umspült. Über ein Geflecht aus Kupferlitzen wird die Wärmeenergie durch Wärmeleitung von dem Probenhalter, der sich direkt oberhalb des x-y-Positioniersystems befindet, abgeleitet.

Für die optische Charakterisierung ist die Probe über ein Fenster aus Quarzglas zu erreichen. Über elektrische Durchführungen sind auch Experimente mit einer elektrischen Kontaktierung der Probe wie zum Beispiel bei Elektrolumineszenzmessungen möglich.

3.4 Besonderheiten bei Elektrolumineszenzmessungen

Bei Mikro-Photolumineszenz-Messungen ist die Ortsauflösung durch die Größe des Brennflecks gegeben. Die Probe wird nur innerhalb der Fläche des Brennflecks angeregt und (abgesehen von lichtleitenden Effekten und Diffusion) kann das Messsignal dann auch nur aus dieser Region stammen.

Bei Mikro-Elektrolumineszenz-Messungen ist der Sachverhalt allerdings anders. Je nach Struktur der Probe ist die Zone, in der die Probe Licht emittiert, viel ausgedehnter als die Fläche des Brennflecks. Da der abbildende Spektrograph samt CCD-Detektor im Grunde nichts anderes ist, als die CCD-Kamera für visuelle Beobachtungen (siehe Abbildung 3.2), sieht auch der CCD-Chip des Detektors nahezu den selben Bildausschnitt.

Wie auch bei der CCD-Kamera für visuelle Beobachtungen produziert die Linse vor dem CCD-Chip (im Falle des Spektrographen der Achromat) einen Bildkreis mit festem Durchmesser. Je kleiner die Chip-Fläche, um so kleiner ist der Ausschnitt aus dem Bild, was einer scheinbaren Brennweitenverlängerung entspricht. In der Fotografie ist dieser Sachverhalt als "Crop-Faktor" bekannt. Aufgrund der sehr großen Fläche des CCD-Chips im Detektor ist das Sichtfeld des Messaufbaus so groß, dass es im Prinzip nicht möglich ist, einzelne Regionen der Probe aufzulösen.

Eine sehr deutliche Steigerung der Ortsauflösung des Messaufbaus wird erreicht, indem man dem Spektrographen ein Teleskop vorschaltet. Ein Teleskop erwirkt je nach Vergrößerung eine deutliche Vergrößerung des Bildkreises und somit eine Reduktion des Bildwinkels. Um die Tubuslänge möglichst kurz zu halten wurde ein Teleskop mit einer zehnfachen Vergrößerung vom Typ Galilei gewählt.

Da sich der Eingangsspalt des Spektrographen in der Bildzwischenebene befindet, kann durch Variation der Spaltbreite der Bildkreis in der Längsachse des CCD-Chips beschnitten werden. Durch Schließen des Spaltes erreicht man somit eine Erhöhung der Ortsauflösung in der y-Achse der Probe (das Bild dreht sich um 90° aufgrund des Umlenkspiegels im Mikroskopkopf). Die x-Achse der Probe wird hiervon nicht beeinflusst. Das Mikroskop erreicht so eine Ortsauflösung von 300 nm in der y-Achse und 5 μm in der x-Achse. Ein Schließen des Spaltes bewirkt allerdings auch einen deutlichen Signalverlust.

4 Optische Untersuchungen an CdSe-Nanopartikeln

4.1 Cadmiumselenid-Nanopartikel

Cadmiumselenid (CdSe) ist das Cadmiumsalz des Selenwasserstoffs SeH_2 . Natürlich kommt Cadmiumselenid in sehr geringen Mengen als Mineral Cadmoselit vor. Aufgrund seiner Toxizität und der schlechten Umweltverträglichkeit hat CdSe in der Halbleiterindustrie allerdings so gut wie keine Relevanz.

Mit steigender Bedeutung der Nanotechnologie gewinnt jedoch auch das CdSe in Form von CdSe-Nanopartikeln wieder an Bedeutung in der wissenschaftlichen Forschung [Ekimov1993, Nirmal1994, Efros1996, Norris1996] und ist mittlerweile zum wichtigsten Vertreter nasschemisch synthetisierter halbleitender Nanopartikel geworden.

CdSe-Nanopartikel sind vielversprechende Kandidaten für zahlreiche optoelektronische und photonische Anwendungen wie zum Beispiel Displays [Colvin1994, Cho2009] oder LEDs. Sie eignen sich auch in der biologischen und medizinischen Analytik [Bruchez1998]. Dort können sie biokompatibel eingekapselt als optischer Markierer verwendet werden, da sie mittlerweile in makroskopischen Mengen maßgeschneidert hergestellt und nach den jeweiligen Anforderungen gezielt beschichtet bzw. funktionalisiert werden können.

4.1.1 Synthese von CdSe-Nanopartikeln

Die hier untersuchten CdSe-Partikel mit einer ZnS-Passivierung stammen von der Firma *Evident Technologies* vom Typ evidot[®]600. Zur besseren Übersicht soll nachfolgend die Synthese von CdSe(ZnS)-Core-Shell-Nanopartikeln nach dem Herstellungsverfahren von Danek et al. [Danek1996] und Hines et al. [Hines1996] kurz erläutert werden.

Nahezu monodisperse (Größenverteilung $< 5\%$) CdSe-Nanopartikel werden durch

die Pyrolyse der metallorganischen Precursor Dimethylcadmium und Trioctylphosphinselenid in dem stabilisierenden Lösungsmittel Trioctylphosphinoxid (TOPO) synthetisiert. Das TOPO wirkt hier als Dispergiermittel für die CdSe-Nanopartikel und verhindert, dass die Nanopartikel während der Synthese ausfallen bzw. agglomerieren.

Um die Partikelgröße gezielt einzustellen, ist es ein Ziel bei der Synthese, die Kristallisationskeimbildung und das anschließende Wachsen der Nanopartikel zeitlich zu trennen. Würden sich während der Wachstumsphase ständig neue Kristallisationskeime bilden, würde dieses zu einer wesentlichen Verbreiterung der Größenverteilung führen. Erreicht wird dieses durch zielbewusstes Einstellen der Lösungsmitteltemperatur. Das TOPO hat hier eine stabilisierende Wirkung. Bei einer Lösungsmitteltemperatur von etwa 350° C werden unter ständigem Rühren die Cd und Se Precursor zugeführt. Es bilden sich innerhalb von Sekunden einzelne CdSe-Kristallisationskeime mit einem Durchmesser von etwa $d \approx 2,3 \text{ nm}$, die bei

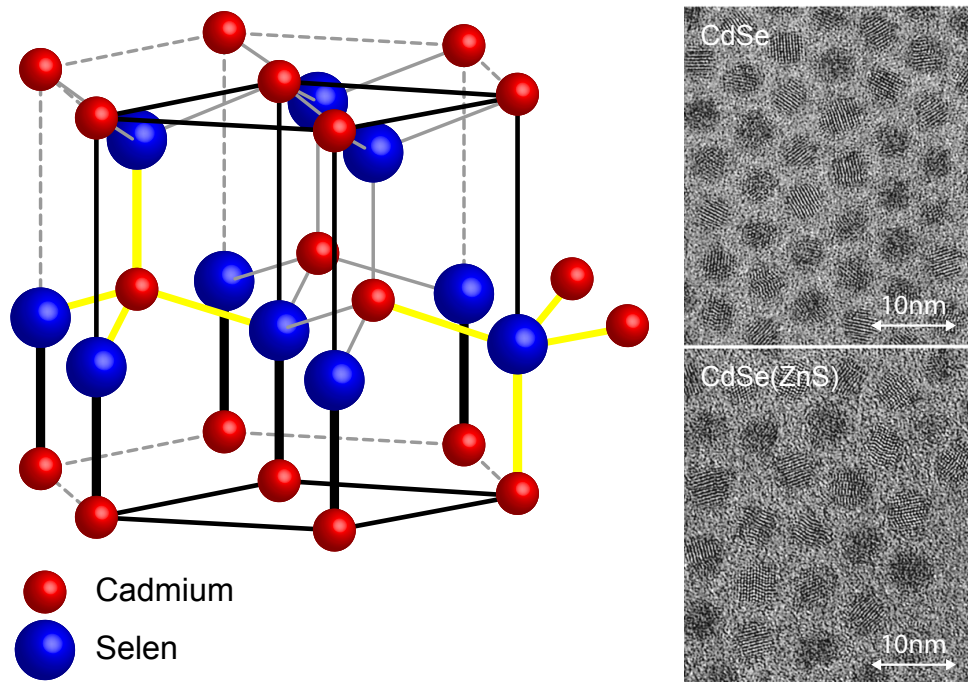


Abb. 4.1: Zusammengesetzte Elementarzelle des hexagonalen Wurtzitgitters eines CdSe-Nanopartikels. Die HRTEM Abbildungen stammen von D.V. Talapin et al. [Talapin2001]

einer reduzierten Lösungsmitteltemperatur von etwa 295° C zu wachsen beginnen. Bei dieser Temperatur ist die Bildung weiterer Kristallisationskeime unterbunden. Die Wachstumsdauer lässt sich gezielt von wenigen Minuten bis hin zu mehreren Stunden über die Temperatur des Lösungsmittels einstellen und erlaubt so eine sehr genaue Kontrolle der Nanopartikelgröße.

Bei niedrig dosierter Cd^{2+} und Se^{2-} Konzentration in der Lösung dominiert beim Nanopartikelwachstum die Ostwald-Reifung. Die Ostwald-Reifung beschreibt das Bestreben, die Grenzflächenenergie innerhalb einer Dispersion durch die Verkleinerung der Oberflächenspannung herabzusetzen. Beim Wachstum der Nanopartikel werden so energetisch ungünstige Grenzflächen, sowie Ecken und Kanten minimiert. Das führt zu runderen Nanopartikeln, mit einem kleineren Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Nanopartikel mit einer großen energetisch ungünstigen Oberflächenspannung bilden sich selbstständig zurück und geben die Precursorstoffe Cd und Se wieder in die Lösung ab. Bei der Synthese mit TOPO erhält man aufgrund der anisotropen Kristallstruktur hauptsächlich CdSe-Nanopartikel mit einer hexagonalen Wurtzitstruktur (siehe Abbildung 4.1).

Durch eine größenselektive Ausfällung nach Murray et al. [Murray1993] mit TOPO (welches über dipolare Wechselwirkungen relativ locker an das Nanopartikel gebunden ist) werden die organisch passivierten CdSe-Nanopartikel aus der Lösung extrahiert und liegen nun in Pulverform vor.

Um die optische Effizienz der CdSe-Nanopartikel zu steigern und sie weniger anfällig für das Blinken im Vergleich zu organisch passivierten Nanopartikeln zu machen, werden die CdSe-Nanopartikel anschließend mit Zinksulfid (ZnS) beschichtet (siehe auch Abschnitt 2.3.2). Nach Dabbousi et al. [Dabbousi1997] lässt sich die optische Effizienz um bis zu 35% steigern, wenn die Schichtdicke der ZnS -Schale gezielt an den Kerndurchmesser des CdSe-Nanopartikels angepasst wird. Dabei müssen Schichtdicken von 0,6 Monolagen für kleine CdSe-Nanopartikel (< 3 nm Kerndurchmesser) bis 5,3 Monolagen für große CdSe-Nanopartikel (≈ 5 nm Kerndurchmesser) über eine gezielte Dosierung der Zn und S Precursor (Diethylzink und Hexamethyldisilathian) eingestellt werden.

Für die Beschichtung der größenselektierten CdSe-Nanopartikel werden diese nun wieder unter einer Stickstoffatmosphäre bei einer Lösungsmitteltemperatur von etwa 200° C in TOPO dispergiert. Unter ständigem Rühren der Dispersion werden nun die Zn und S Precursor schrittweise, über einen Zeitraum von bis zu 10 Minu-

ten, hinzugegeben. Nachdem die Precuser hinzugegeben wurden, wird die Lösung unter ständigem Rühren über mehrere Stunden auf $T = 90^\circ \text{C}$ heruntergekühlt. Durch Hinzugabe von Butanol wird das TOPO daran gehindert zu erstarren. Über eine Ausfällung mittels Methanol und einer Umdispersierung in Toluol ergibt sich so die Lösung, die den untersuchten CdSe(ZnS)-Core-Shell-Nanopartikeln entspricht.

Die hier untersuchten CdSe(ZnS)-Nanopartikel (evidot[®]600) mit einem Kerndurchmesser von $d \approx 4 \text{ nm}$ zeigen laut Datenblatt bei Zimmertemperatur ein Photolumineszenzspektrum mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda = 600 \pm 10 \text{ nm}$ bzw. $E \approx 2,06 \text{ eV}$ (siehe Abbildung 4.5) und besitzen eine Quanteneffizienz von ca. 50%.

4.2 Probenaufbau

Die in Abschnitt 4.3 durchgeführten Messungen stellen an das Probandesign eine Vielzahl von unterschiedlichen Anforderungen. Ziel ist es die Photolumineszenz einzelner CdSe-Nanopartikel zu untersuchen. Gegenüber Nanopartikelensembles ist die zu erwartende Photolumineszenzintensität eines einzelnen Nanopartikels um Größenordnungen geringer. Für diese hochempfindlichen Messungen muss das Substrat so beschaffen sein, dass es in dem geforderten Messfenster keinerlei Lumineszenz zeigt und so kein, die Messung störendes, Untergrundsignal produziert. Nachfolgend sollen hier die Probandesigns kurz beschrieben werden, mit dem die besten bzw. aussagekräftigsten Messergebnisse erzielt wurden.

Ein geeignetes Probenmaterial ist Silizium. Bei Zimmertemperatur liegt die indirekte Bandlücke bei $E_{T=300\text{K}} = 1,12 \text{ eV}$ und damit spektral weit genug von der Emission der CdSe-Nanopartikel entfernt (etwa bei $E = 2 \text{ eV}$).

Allerdings zeigt ein klassisch mit Aceton und 2-Propanol gesäuberter Siliziumwafer eine breitbandige Lumineszenz im sichtbaren Spektralbereich, wenn die Energie des Anregungslasers groß gegenüber der Bandlückenenergie des Siliziums ist ($E_{\text{Laser}} \gg E_{\text{Gap}}$). Die Ursache ist die natürliche Oxidschicht (SiO_2) auf dem Wafer [Wright1981, Lager1982, Sakurai1999, Sakurai2001]. Durch eine Wasserstoffpassivierung mit Flusssäure (HF) lässt sich dieses Verhalten auf ein Minimum

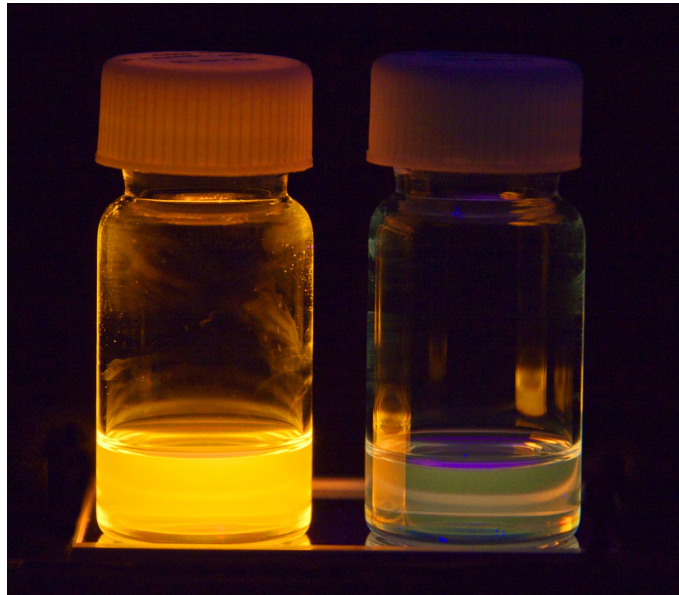


Abb. 4.2: CdSe-Nanopartikel-Dispersionen im UV-Licht. Links: Verdünnungsgrad $1 : 10^3$, Rechts: Verdünnungsgrad $1 : 10^4$

reduzieren, wobei jedoch zu beachten ist, dass diese Passivierung nicht langzeitstabil ist.

Ein zweiter Substrattyp ist mit einer metallischen Oberfläche beschichtet. Als Grundlage dient wieder ein gesäubertes Siliziumsubstrat. In einer thermischen Aufdampfanlage wird das Substrat mit 50 bis 100 nm Aluminium beschichtet. Die Oberflächenrauigkeit ist $R_{PV} \leq 20$ nm. Nachdem das mit Aluminium beschichtete Substrat mit Luftsauerstoff in Kontakt gekommen ist, bildet sich eine ca. 5 nm dicke natürliche Oxidschicht aus. Diese Oxidschicht passiviert die Oberfläche, und eine weitere Oxidation des Aluminiums ist unterdrückt.

Ein weiterer Aspekt bei der Fertigung der Probe ist die Depositionsdichte der CdSe-Nanopartikel auf dem Substrat. Nach Abschnitt 3.1 bestimmt der Durchmesser des Brennflecks auf der Probe die Ortsauflösung des Messaufbaus. Für die Spektroskopie eines einzelnen CdSe-Nanopartikels sollte sich nun im Idealfall nur maximal ein einziges CdSe-Nanopartikel innerhalb dieses Brennflecks befinden.

Dieses Ziel wird über die Konzentration der CdSe-Nanopartikel in der Dispersion und über die Art und Weise, wie diese auf das Substrat aufgebracht werden, gesteuert. Die in dieser Arbeit verwendeten CdSe-Nanopartikel sind in Toluol dis-

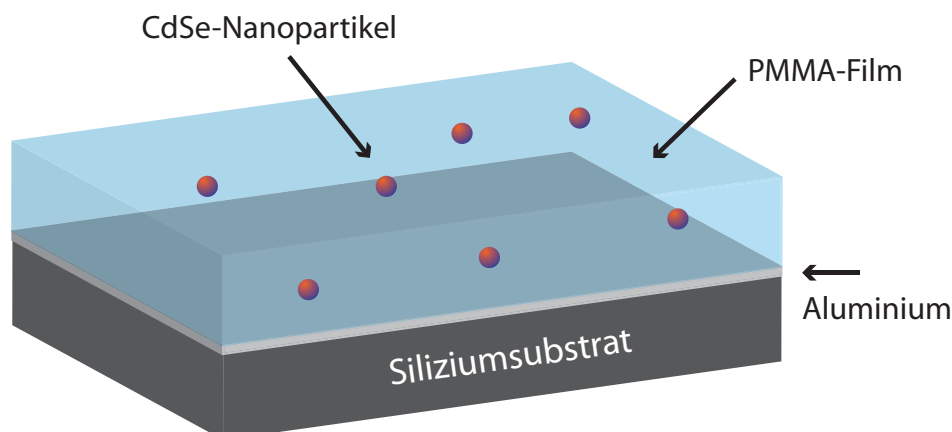


Abb. 4.3: Schemazeichnung der Probe (nicht maßstabsgetreu). Siliziumsubstrat mit einer 50 bis 100 nm dicken Aluminiumschicht. Die CdSe-Nanopartikel sind in einer Matrix aus PMMA eingebettet.

pergiert. Diese Dispersion wird im Folgenden als Ausgangslösung bezeichnet. Die Stoffmengenkonzentration der Ausgangslösung beträgt laut Datenblatt des Herstellers 15,8 nmol CdSe pro Milliliter Toluol.

Über eine Messserie, bei der schrittweise die Nanopartikelkonzentration in der Dispersion reduziert wurde, wurde die optimale Verdünnung der Ausgangslösung bestimmt. Für die Messungen in Abschnitt 4.3 kommen Lösungen mit einer Verdünnung von 1 : 200 bis 1 : 10^4 zum Einsatz.

Dem Dispergiermittel Toluol wurde dabei je nach Messung ein Massenprozent Polymethylmethacrylat (PMMA) beigemischt. Das zunächst pulverförmig vorliegende PMMA lässt sich unter ständiger Bewegung bei einer Temperatur von $T = 50^\circ \text{C}$ in Toluol lösen. Durch die Beimischung des PMMA soll die nahe Umgebung der Nanopartikel auf der Probenoberfläche dielektrisch beeinflusst werden, sodass die Tendenz der Nanopartikel zum blinken reduziert wird (siehe Abschnitt 2.3.2).

Die verdünnte CdSe-Nanopartikeldispersion wird mit Hilfe einer Lackschleuder ($U = 10000 \text{ min}^{-1}$ für 30 s) auf das Substrat aufgebracht. Anschließend wird die Probe für etwa eine Minute auf $T = 130^\circ \text{C}$ erhitzt, um das Toluol zu verdampfen und um das PMMA beim nachfolgenden Abkühlen in seine glasartige Phase zu

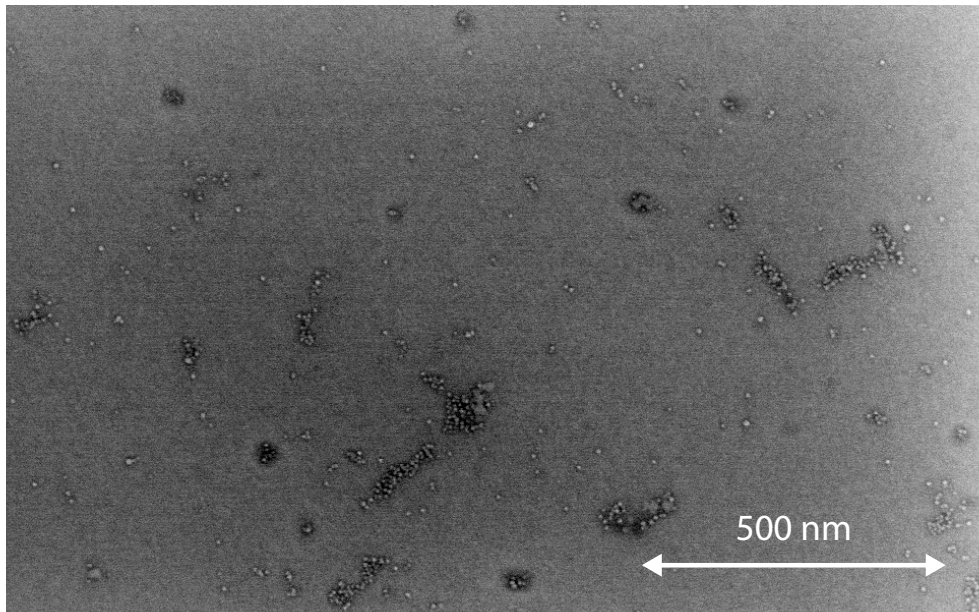


Abb. 4.4: REM-Aufnahme einer fertig präparierten Probe. Der Verdünnungsgrad der verwendeten Dispersion entspricht 1 : 200. Neben Clustern von CdSe-Nanopartikeln sind auch einzelne räumlich getrennte Nanopartikel zu erkennen.

überführen. Die CdSe-Nanopartikel sind so in eine Matrix aus PMMA eingebettet. Die Schichtdicke des PMMA beträgt in etwa $d \approx 20$ nm.

Abbildung 4.3 zeigt schematisch das fertige Probendesign (nicht maßstabsgetreu) in der Variante mit einer Aluminiumbeschichtung. Abbildung 4.4 zeigt eine REM-Aufnahme einer fertig präparierten Probe mit einem Siliziumsubstrat. Aus technischen Gründen wurde bei der REM-Aufnahme eine Probe ohne PMMA-Matrix verwendet. Der Verdünnungsgrad der verwendeten Dispersion entspricht hier 1 : 200. Neben Clustern von CdSe-Nanopartikeln sind auch einzelne, räumlich getrennte Nanopartikel gut zu erkennen.

4.3 Optische Charakterisierung von CdSe-Nanopartikeln

4.3.1 Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln bei Zimmertemperatur

Im Gegensatz zu einer Photolumineszenzmessung an CdSe-Nanopartikelensembels müssen, bei entsprechend geringer Belegungsdichte der CdSe-Nanopartikel auf der Probenoberfläche (siehe Abschnitt 4.2), für die Einzelpartikelspektroskopie erst die entsprechenden Nanopartikel auf der Probe gefunden werden. Hierzu dient der in Abschnitt 3 beschriebene x-y-Positionierer des Messaufbaus.

Die Abbildungen 4.5A und B zeigen ein 2D-Konturdiagramm der Photolumineszenzintensität von CdSe-Nanopartikeln bei $T = 300$ K, dargestellt über den Probenort für zwei unterschiedliche spektrale Bereiche. Gemessen wurde an einer Probe mit Siliziumsubstrat. Für die Präparation der Probe wurde die Ausgangslösung ohne PMMA-Anteil in einem Verhältnis von 1 : 200 verdünnt.

Bei der Messung wurde ein Feld mit $25\text{ }\mu\text{m} \times 25\text{ }\mu\text{m}$ Kantenlänge bei einer Schrittweite von 400 nm mit Hilfe des x-y-Positionierers abgerastert. An jedem Probenort wurde ein Photolumineszenzspektrum aufgenommen. Als Anregungsquelle diente hier der Halbleiterdiodenlaser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 405$ nm (siehe Abschnitt 3). Die Integrationszeit pro Spektrum betrug $t = 20$ s bei einer Laserleistung von $P_{\text{Laser}} = 50\text{ }\mu\text{W}$.

Die Farbinformation der 2D-Konturdiagramme wurde durch die Integration der Photolumineszenzintensität über die Wellenlänge gewonnen. Gelb steht für eine hohe Photolumineszenzintensität. Durch die Integration über verschiedene spektrale Intervalle lässt sich nicht nur eine Aussage darüber treffen, an welcher Stelle der Probe sich ein Agglomerat bzw. ein einzelnes Nanopartikel befindet, sondern auch darüber, wo dessen spektrale Emissionsenergie liegt.

Abbildung 4.5A zeigt deutlich, dass sich im Bereich um Position 1 ein CdSe-Agglomerat bzw. Nanopartikel befindet, welches eine hohe Emission zwischen $\lambda = 575$ nm und $\lambda = 585$ nm zeigt. Bei Position 2 ist in diesem spektralen Intervall nahezu keine Photolumineszenz zu erkennen, jedoch zeigt die selbe Probenposition zwischen $\lambda = 615$ nm und $\lambda = 625$ nm (siehe Abbildung 4.5B) eine deutlich erhöhte Photolumineszenz. In diesem Wellenlängenintervall ist die Photolumineszenz an Position 1 wahrnehmbar zurückgegangen.

Abbildung 4.5C zeigt für Position 1 und 2 das jeweilige Photolumineszenzspek-

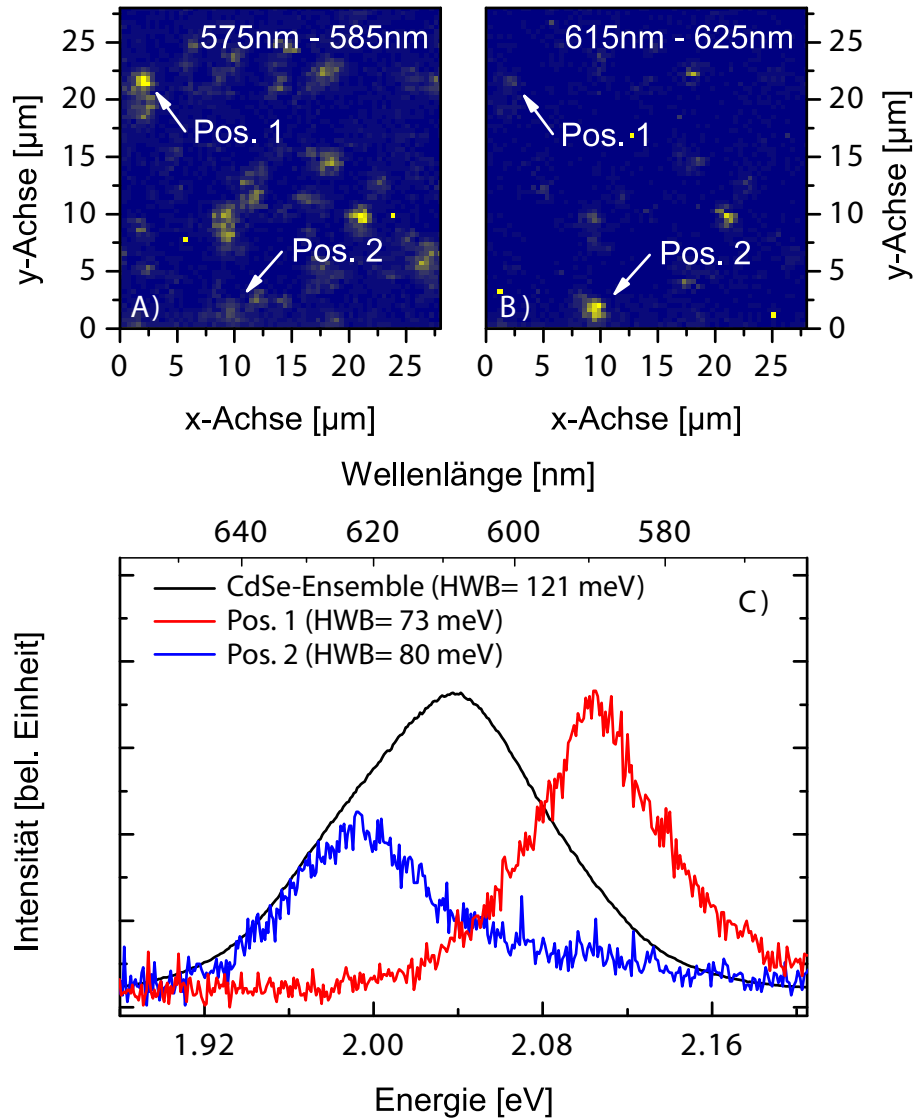


Abb. 4.5: Abbildung A und B zeigen ein 2D Konturdiagramm der Photolumineszenzintensität von CdSe-Nanopartikeln über den Probenort für zwei unterschiedliche spektrale Bereiche. In Graph C werden die Spektren für Position 1 und 2 mit dem normierten Spektrum eines CdSe-Nanopartikelensembles verglichen ($T = 300\text{ K}$).

trum und zum Vergleich, das normierte Spektrum eines aus der Ausgangslösung hergestellten CdSe-Nanopartikelensembles (siehe Abschnitt 4.2). Die energetische Lage des Emissionsmaximums an Position 1 ($E_{\text{Pos.1}} = 2,1 \text{ eV}$) deutet nach dem Datenblatt von *Evident Technologies* auf einen Partikeldurchmesser von $d \approx 3,2 \text{ nm}$ hin. Für Position 2 ($E_{\text{Pos.2}} = 1,99 \text{ eV}$) ergibt sich ein Partikeldurchmesser von $d \approx 5,2 \text{ nm}$ (siehe auch Abschnitt 2.2.1 bzw. Abbildung 2.5). Wie in Abschnitt 4.1 bereits beschrieben, haben die CdSe-Nanopartikel der Ausgangslösung einen mittleren Partikeldurchmesser von $d \approx 4 \text{ nm}$.

Gegenüber dem Spektrum des CdSe-Nanopartikelensembles ($E_{\text{HWB}} = 121 \text{ meV}$) weisen die Spektren an Position 1 und 2 eine deutlich geringere Halbwertsbreite mit $E_{\text{HWB, Pos.1}} = 73 \text{ meV}$ und $E_{\text{HWB, Pos.2}} = 80 \text{ meV}$ auf. Für das CdSe-Nanopartikelensemble ergibt sich die Halbwertsbreite des Spektrums aus der temperaturbedingten ($T = 300 \text{ K}$) Verbreiterung der Energiezustände innerhalb der CdSe-Nanopartikel, durch die vorhandene Größenverteilung und durch Fluktuation in Form und Zusammensetzung der Nanopartikel.

Das Spektrum setzt sich folglich aus einem temperaturabhängigen homogenen Teil $\Gamma_{\text{hom.}}(T)$ und einem temperaturunabhängigen inhomogenen Teil $\Gamma_{\text{inh.}}$ zusammen und zeigt daher ein gaußförmiges Profil. Analysiert man die Spektren an Position 1 und 2 so lässt sich nur für Position 2 eine gute Übereinstimmung mit einer Gaußverteilung finden. Das Spektrum an Position 1 zeigt dagegen eine bessere Übereinstimmung mit einer Lorentzverteilung.

Die Lorentzverteilung an Position 1 ist ein Indiz dafür, dass hier die lebensdauerbedingte Verbreiterung $\Gamma_{\text{hom.}}(T)$ der Emissionslinie deutlicher zum Tragen kommt als an Position 2. Die inhomogene Komponente $\Gamma_{\text{inh.}}$ der Linienverbreiterung muss hiermit geringer sein. Durch einen Vergleich der Halbwertsbreiten an Position 1 und 2 ist dieser Sachverhalt gut zu erkennen ($E_{\text{HWB, Pos.1}} = 73 \text{ meV}$ und $E_{\text{HWB, Pos.2}} = 80 \text{ meV}$).

Für ein 3D-Volumen-Material lässt sich die Linienbreite $\Gamma(T)$ nach Segall et al. [Segall1968] berechnen. Nach Zhang et al. [Zhang2002] gilt dieses auch für Nanopartikel. Umgestellt nach dem temperaturunabhängigen inhomogenen Anteil $\Gamma_{\text{inh.}}$ der Linienverbreiterung ergibt sich:

$$\Gamma_{\text{inh.}} = \Gamma(T) - \underbrace{\sigma T - \frac{\Gamma_{\text{LO}}}{e^{\frac{\Delta E_{\text{LO}}}{k_B T}} - 1}}_{\Gamma_{\text{hom.}}(T)}. \quad (4.1)$$

Die Kopplung zwischen akustischen Phonon (TA-Phonon) und Exziton wird durch σ beschrieben. Γ_{LO} beschreibt die Kopplung zwischen LO-Phonon und Exziton. ΔE_{LO} ist die Energiedifferenz zwischen LO-Phonon und Exziton. $\Gamma(T)$, ist die jeweils aus der Messung bestimmte Halbwertsbreite des Photolumineszenzspektrums $\Gamma(T = 300\text{ K}) = E_{HWP}$. Der inhomogene Anteil $\Gamma_{inh.}$ für Position 1 und 2 beträgt mit folgenden Parametern $\sigma = 71\text{ }\mu\text{eV/K}$, $\Gamma_{LO} = 21\text{ meV}$ und $\Delta E_{LO} = 25\text{ meV}$ [Valerini2005] demnach $\Gamma_{inh. Pos.1} = 39\text{ meV}$ und $\Gamma_{inh. Pos.2} = 46\text{ meV}$.

Das Photolumineszenzspektrum eines CdSe-Nanopartikelensembles setzt sich unter anderem aus der Überlagerung der Spektren einer Vielzahl einzelner Nanopartikel zusammen (siehe oben). Das bedeutet, dass im intensitätsschwachen Randbereich des Gaussprofils sich die beobachtete Intensität aufgrund der Überlagerung weniger Einzelspektren zusammensetzt bzw. hier auch aus dem Spektrum eines einzelnen Nanopartikels bestehen kann. In diesem Energiebereich ist die Wahrscheinlichkeit, das Spektrum eines einzelnen Nanopartikels zu messen, folglich deutlich höher, als im intensitätsstarken Zentralenbereich.

Die energetische Lage des Emissionsmaximums, das Lorentzprofil des Spektrums und die geringe Halbwertsbreite aufgrund eines kleineren linienverbreiternden inhomogenen spektralen Anteils, sind somit Hinweise dafür, dass eher an Position 1 als an Position 2 ein einzelnes CdSe-Nanopartikel beobachtet wurde.

In Abbildung 4.5C ist die Photolumineszenzintensität des CdSe-Nanopartikelensembles auf die Intensität des Spektrums von Position 1 normiert. Das Verhältnis der Photolumineszenzintensitäten von Position 1 und 2 sind dagegen unverändert dargestellt. Die beobachtete Photolumineszenzintensität an Position 2 ist signifikant schwächer, als an Position 1. Dieses Verhalten ist auf die unterschiedliche Partikelgröße an Position 1 und 2 zurückzuführen. Nach Javier et al. [Javier2003] wird mit kleiner werdenden Partikeldurchmesser die Oszillatorstärke größer. Dieses führt zu einem Anstieg der Quanteneffizienz. Kleinere Nanopartikel setzen die eingestrahlte Lichtleistung des Anregungslichtes effizienter um, und dieses führt zu der an Position 1 beobachteten erhöhten Photolumineszenzintensität, obwohl hier vermutlich nur ein einzelnes CdSe-Nanopartikel untersucht wurde.

Zuverlässigere und genauere Aussagen können jedoch nur durch Messungen bei tiefen Probertemperaturen erzielt werden. Bei reduzierter Probertemperatur wird die temperaturbedingte Aufweitung/Verschmierung der diskreten Energieniveaus innerhalb der Nanopartikel reduziert, was zu schärferen optischen Übergängen führt.

Die Halbwertsbreite der untersuchten Spektren, bei tiefen Temperaturen, wird somit deutlich geringer, wodurch sich dann einzelne scharfe Linien unterschiedlicher Nanopartikel leichter spektral trennen lassen.

4.3.2 Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln bei tiefen Temperaturen

Abbildung 4.6 zeigt die Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln auf einem Siliziumsubstrat bei tiefer Proben­temperatur ($T = 10\text{ K}$). In rot ist das Spektrum eines CdSe-Nanopartikelensembles dargestellt. Diese Probe und die in Abschnitt 4.3.1 untersuchte Probe sind identisch. Die blaue Kurve zeigt das Spektrum einer Probe mit einer deutlich geringeren Belegungs­dichte. Für die Präparation dieser Probe wurde die Ausgangslösung in einem Verhältnis von $1 : 10^3$ verdünnt.

Das gaussartige Spektrum für das CdSe-Nanopartikelensemble hat sich gegenüber dem Spektrum bei Zimmertemperatur (siehe Abbildung 4.5) um $\Delta E = 96\text{ meV}$ zu höheren Emissionsenergien verschoben. Gleichzeitig ist eine Abnahme der Halbwertsbreite um 18% ($E_{\text{HWB, Rot}} = 102\text{ meV}$) zu beobachten. Beide Effekte lassen sich auf die deutlich geringere Proben­temperatur zurückführen. In einem Vergleich mit dem Literaturwert von $\Delta E = 50\text{ meV}$ bis 70 meV [Valerini2005, Salman2007] fällt die hier bestimmte spektrale Verschiebung mit $\Delta E = 96\text{ meV}$ geringfügig größer aus, liegt aber noch in der selben Größenordnung.

Bei einer Reduzierung der Proben­temperatur ist zu erwarten, dass die spektralen Linien der einzelnen Nanopartikel innerhalb des Ensembles deutlich schmäler werden, weil die temperaturbedingte Aufweitung/Versmierung des diskreten Energieniveaus innerhalb der Nanopartikel deutlich geringer ausfällt. Für das Spektrum des CdSe-Nanopartikelensembles - als Gesamtsumme aller spektralen Linien der einzelnen CdSe-Nanopartikel - ist somit auch eine geringere spektrale Halbwertsbreite zu erwarten. Die verbleibende Halbwertsbreite wird in diesem Temperaturbereich folglich zu einem Großteil durch die temperaturunabhängige inhomogene Komponente der Linienverbreiterung Γ_{inh} bestimmt (siehe auch Abschnitt 4.3.1). Maßgeblich wird hier die Größenverteilung der CdSe-Nanopartikel innerhalb des Ensembles sein.

Wird die Proben­temperatur von $T = 300\text{ K}$ auf $T = 10\text{ K}$ reduziert und nimmt man in beiden Fällen an, dass die temperaturunabhängige inhomogene Komponente der Spektrallinie Γ_{inh} konstant ist, so ist nach Gleichung 4.1 eine Abnahme

der Halbwertsbreite von ca. 11% zu erwarten (berechnet mit den in Abschnitt 4.3.1 angegebenen Parametern). Bei den hier in dieser Arbeit untersuchten CdSe-Nanopartikeln ist eine Abnahme der Halbwertsbreite von 18% zu beobachten und liegt somit etwas darüber. Die beobachtete Abnahme der Halbwertsbreite zeigt allerdings eine gute Übereinstimmung mit anderen Messergebnissen aus der Literatur [Valerini2005].

Die Differenz zwischen Theorie und Experiment kann durch Schwankungen des

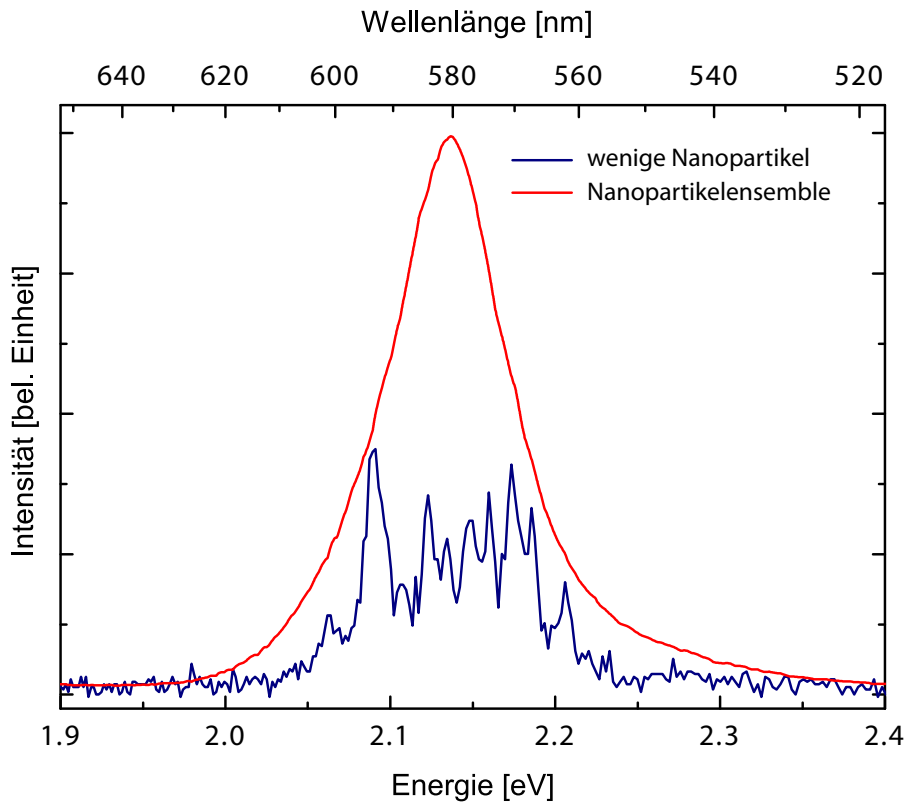


Abb. 4.6: Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln, bei tiefer Proben-temperatur ($T = 10\text{ K}$), auf einem Siliziumsubstrat. In rot ist das gaussartige Spektrum eines CdSe-Nanopartikelensembles dargestellt. Die blaue Kurve zeigt das Spektrum einer Probe mit einer deutlich geringeren Belegungsdichte ($1 : 10^3$). Aus Darstellungsgründen sind die Photolumineszenzintensitäten aneinander angepasst worden.

temperaturunabhängigen inhomogenen Anteils erklärt werden, da die Messung bei einer Proben temperatur von $T = 300\text{ K}$ und $T = 10\text{ K}$ nicht am selben Probenort durchgeführt wurden. An unterschiedlichen Probenorten kann es zu Abweichungen in der Belegungs dichte kommen, so dass eine Variation der Größenverteilung der CdSe-Nanopartikel zu erwarten ist.

Gleichzeitig macht das Spektrum des CdSe-Nanopartikelensembles aber auch deutlich, dass die Menge der CdSe-Nanopartikel, die gleichzeitig durch den Laser angeregt werden, stark reduziert werden muss, um einzelne CdSe-Nanopartikel spektral auflösen zu können. Die blaue Kurve in Abbildung 4.6 zeigt sehr anschaulich, dass bei einer starken Reduktion der Belegungs dichte (Verdünnungsgrad der Ausgangslösung: $1 : 10^3$) das gaussartige Spektrum des CdSe-Nanopartikelensembles in einzelne scharfe spektrale Emissionslinien aufbricht.

Inwieweit es sich hier um sehr kleine Agglomerate oder sogar um einzelne Nanopartikel handelt, lässt sich aber aus dieser Messung noch nicht schließen. Aufgrund der vielen unterschiedlichen Linien ist es nicht möglich, Zusammenhänge oder gar Abhängigkeiten der einzelnen Emissionslinien untereinander zu untersuchen. In diesem speziellen Fall sind die Nanopartikel noch zu dicht auf dem Substrat deponiert worden.

Abbildung 4.7A zeigt in einer Zeitreihe die Photolumineszenz der in Abschnitt 4.3.1 bei Zimmertemperatur untersuchten Probe bei $T = 10\text{ K}$. Anhand der vorangegangenen Diskussion in Abschnitt 4.3.1 sollte die Photolumineszenzspektroskopie von einzelnen CdSe-Nanopartikeln bei tiefen Proben temperaturen mit dieser Probe möglich sein.

Die Probe wurde mit einer Wellenlänge von $\lambda = 405\text{ nm}$ bei einer Laser-Leistung von $P_{\text{Laser}} = 8\text{ }\mu\text{W}$ ($\varrho_{\text{Laser}} \approx 800\text{ W/cm}^2$) angeregt. Die Integrationszeit pro Einzelspektrum betrug $T = 10\text{ s}$. In dem 2D Konturdiagramm ist die Photolumineszenzintensität der CdSe-Nanopartikel für den jeweiligen Messzeitpunkt über eine Farbcodierung dargestellt, wobei gelb für eine hohe Photolumineszenzintensität steht. Über die Zeit aufgetragen sind verschiedene Emissionslinien als gelbe vertikale Streifen gut zu erkennen.

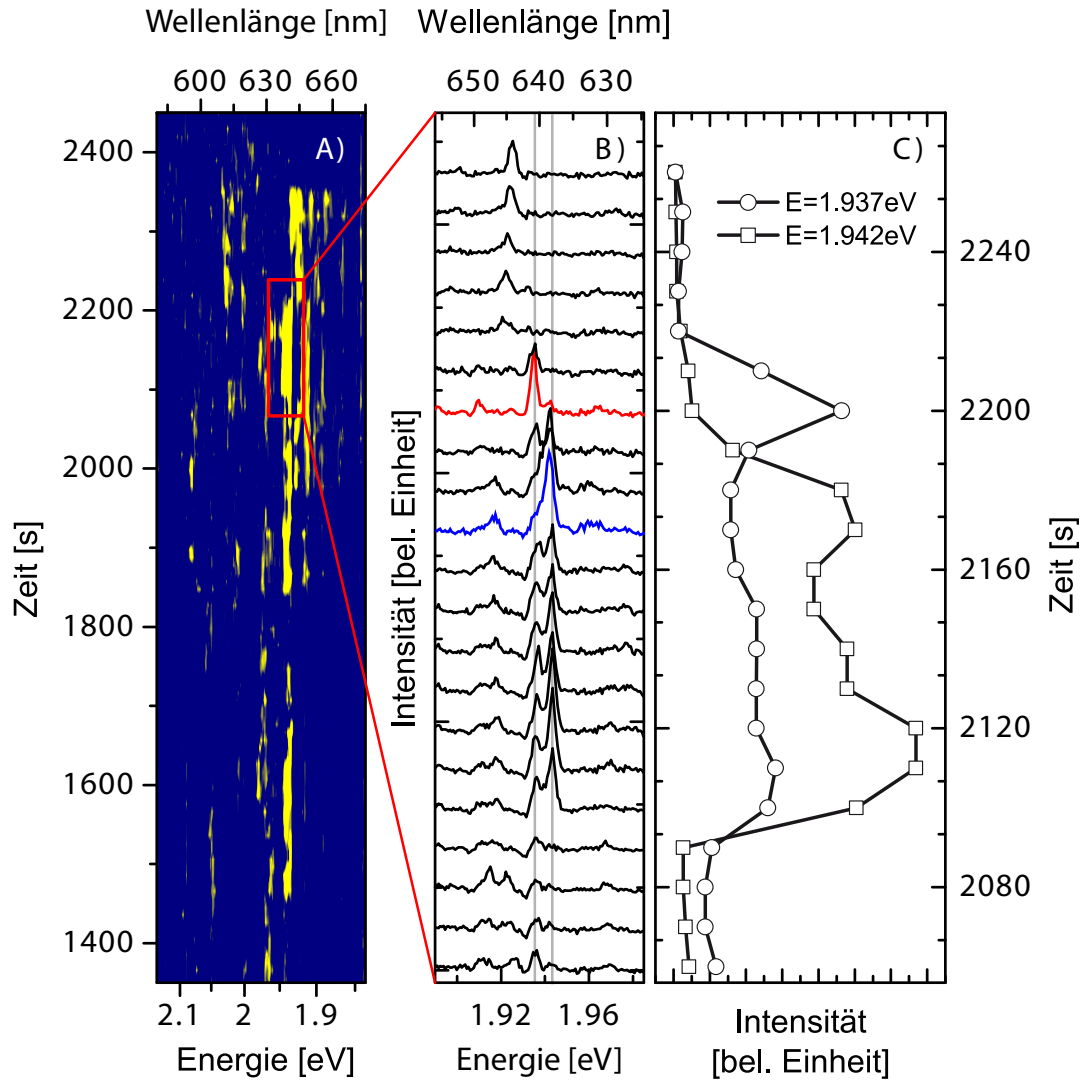


Abb. 4.7: Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln, dargestellt in einer Zeitreihe, bei tiefer Proben temperatur ($T = 10 \text{ K}$), auf einem Siliziumsubstrat. Abbildung B zeigt einen kleinen Ausschnitt von Abbildung A. Die in Abbildung B farbig markierten Spektren entsprechen den Spektren in Abbildung 4.8. In Abbildung C ist der zeitliche Verlauf der Photolumineszenzintensität zweier Maxima aufgetragen.

Es ist zu beobachten, dass sich das System sehr instabil verhält. Neben starken Intensitätsschwankungen, welche an der Änderung des Farbkontrastes zu erkennen sind, ist eine energetische Verschiebung der Emission (spektraler Jitter) zu erkennen. Der in gelb dargestellte zeitliche Verlauf einer bestimmten Emissionslinie ist nicht fest bei einer bestimmten Emissionsenergie auszumachen, sondern schwankt um einen Energiebetrag von $\Delta E \leq 8 \text{ meV}$ kontinuierlich umher.

Weiter ist in Abbildung 4.7A zu beobachten, dass die Photolumineszenz bei einer festen Emissionsenergie mit der Zeit spontane und zufällig verteilte Sprünge in der Intensität vollführt. Dieser Wechsel zwischen einem optisch aktiven und einem optisch inaktiven Zustand ist an den zeitlichen Unterbrechungen der einzelnen in gelb dargestellten zeitlichen Verläufe einer Emissionslinie gut zu beobachten.

Bei einem Agglomerat aus CdSe-Nanopartikeln lässt sich solch ein Verhalten in der Regel nicht beobachten. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass sich alle beteiligten CdSe-Nanopartikel eines Agglomerats gleichzeitig im optisch inaktiven Zustand befinden. Dieses Verhalten ist daher eher typisch für ein einzelnes blinkendes Nanopartikel (siehe auch Abschnitt 2.3). Das bei dieser Probe beobachtete Blinken der optischen Emission bei verschiedenen Emissionslinien ist somit ein erstes gutes Anzeichen dafür, dass hier die Emission einzelner CdSe-Nanopartikel spektroskopiert wurde.

Abbildung 4.7B zeigt in einem kleinen Ausschnitt die einzelnen aufgenommenen Spektren von Abbildung 4.7A. Hier ist das oben beschriebene Verhalten noch einmal deutlich zu beobachten. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.7C zudem der zeitliche Verlauf der Photolumineszenzintensität zweier Emissionslinien aufgetragen. Die betrachteten Emissionslinien, bei einer Energie von $E = 1,937 \text{ eV}$ und $E = 1,942 \text{ eV}$, sind in Abbildung 4.7B zur Verdeutlichung durch senkrechte graue Linien hinterlegt.

Wie in Abbildung 4.7C gut zu erkennen ist, scheint die Photolumineszenzintensität beider Maxima nicht völlig synchron mit der Zeit zu laufen. Die Emission der Linie, bei einer Energie von $E = 1,942 \text{ eV}$, ist bis zu einer Zeit von $T = 2090 \text{ s}$ sehr schwach, steigt dann aber schnell auf ein nahezu konstantes Niveau an. Bei einer Zeit von $T = 2220 \text{ s}$ nimmt die beobachtete Photolumineszenzintensität noch einmal kurz stark zu und fällt dann allerdings sehr schnell auf ein Niveau, bei dem sie nicht mehr zu detektieren ist. Die hier untersuchte Emissionslinie befindet sich zu diesem Zeitpunkt im optisch inaktiven Zustand.

Die zweite untersuchte Emissionslinie, bei einer Energie von $E = 1,937$ eV, befindet sich bereits zu Anfang des beobachteten Zeitintervalls im optisch inaktiven Zustand. Relativ zeitgleich mit der anderen Emissionslinie gewinnt sie bei $T = 2090$ s sehr stark an Intensität. Bei $T = 2180$ s nimmt die beobachtete Photolumineszenzintensität jedoch wieder deutlich ab und die Emissionslinie befindet sich etwa ab einer Zeit von $T = 2220$ s wieder im optisch inaktiven Zustand. Bei der Gesamtbetrachtung des Emissionsverhaltens beider Emissionslinien liegt daher die Vermutung nahe, dass es sich bei den beiden beobachteten Emissionsmaxima um zwei von einander unabhängige strahlende Prozesse handelt. Es nicht anzunehmen, dass ein einzelnes CdSe-Nanopartikel in der Lage ist ein solches unkorreliertes bzw. asynchrones Emissionsverhalten zu zeigen.

Die beiden oben erwähnten Emissionsmaxima, bei einer Energie von $E = 1,937$ eV und $E = 1,942$ eV, sollen jedoch nachfolgend noch einmal detaillierter diskutiert werden. Hierzu werden die beiden in Abbildung 4.7B blau und rot dargestellten Einzelspektren herangezogen. Abbildung 4.8 zeigt die Photolumineszenz dieser beiden Einzelspektren noch einmal im Detail.

Bei einer Emissionsenergie von $E = 1,937$ eV und $E = 1,942$ eV, sind wie im vorangehenden Text bereits beschrieben, zwei intensitätsstarke optische Linien zu beobachten. Die Halbwertsbreite der Emissionslinien bei $T = 10$ K ist mit $E_{\text{HWB, Blau}} = 5$ meV und $E_{\text{HWB, Rot}} = 3$ meV deutlich geringer, als die bei Zimmertemperatur (siehe Abbildung 4.5) bestimmten Halbwertsbreiten ($E_{\text{HWB, 300K}} = 50$ meV bis 70 meV). Allerdings sind die gezeigten Halbwertsbreiten, für ein 0D-System mit diskreten Übergängen als recht breit anzusehen. Die theoretisch für einzelne CdSe-Nanopartikel zu erwartende Linienbreite liegt im Bereich von einigen Mikroelektronenvolt [Empedocles1999].

Die Ursache für die vorgefundene Linienbreite ist die spektrale Diffusion, die während der Messzeit von $T = 10$ s auftritt. Seufert et al. [Seufert2000] haben an einzelnen selbstorganisierten CdSe-Quantenpunkten die spektrale Diffusion der exzitonischen Übergänge untersucht (siehe auch Abschnitt 2.3 Punkt e). In dieser Veröffentlichung konnte gezeigt werden, dass fluktuierende Ladungen in der Umgebung des CdSe-Quantenpunktes eine spektrale Verschiebung/Variation der Emissionsenergie (spektraler Jitter) um mehrere Millielektronenvolt bewirken kann. Durch eine zeitabhängige Messung konnte zudem demonstriert werden, dass mit einer steigenden Integrationszeit die beobachtete Halbwertsbreite des optischen

Übergangs gegen einen Grenzwert strebt, der bei einer Linienbreite liegt, wie er auch für die in dieser Arbeit untersuchten kolloidalen CdSe-Nanopartikel vorgefunden wurde ($\Delta E \leq 8 \text{ meV}$). Bei den hier untersuchten CdSe-Nanopartikeln befindet man sich, mit einer Integrationszeit von $T = 10 \text{ s}$, daher schon in diesem Grenzfall und die beobachtete Linienbreite der Emissionslinien liegt in dem beobachteten Bereich von einigen Millielektronenvolt.

Die gefundene Linienbreite von $E_{\text{HWB, Blau}} = 5 \text{ meV}$ und $E_{\text{HWB, Rot}} = 3 \text{ meV}$ bei den im vorangehenden Text diskutierten Emissionslinien ist folglich ein gutes Anzeichen dafür, dass hier die Emission zweier einzelner CdSe-Nanopartikel untersucht wurde. Für ein Agglomerat aus mehreren CdSe-Nanopartikeln ist aufgrund der dann zu erwartenden Größenverteilung der Nanopartikel eine Linienverbreiterung anzunehmen, die deutlich oberhalb des Grenzwerts von $\Delta E \leq 8 \text{ meV}$ liegt. Um darüber hinaus die tatsächliche Schärfe der Emissionslinie eines einzelnen CdSe-Nanopartikels von $\approx 300 \mu\text{eV}$ [Fernée2010] zu bestimmen, muss man zu deutlich kürzeren Integrationszeiten kommen. Fernée et al. [Fernée2010] konnten in einer Veröffentlichung aus dem Jahr 2010 die Linienverbreiterung durch spektrale Diffusion erstmals detailliert an einzelnen kolloidalen CdSe-Nanopartikeln beobachten.

Neben den beiden bereits beschriebenen scharfen Emissionslinien ist auch noch jeweils eine weitere Linie mit deutlich schwächerer Photolumineszenzintensität zu beobachten. Im Rahmen der Messgenauigkeit lässt sich bei beiden Linien eine spektrale Verschiebung zu niedrigeren Emissionsenergien, gegenüber der jeweiligen intensitätsstarken Hauptlinie, von $\Delta E = 25 \text{ meV}$ beobachten. Aufgrund dieses Zusammenhangs liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den beiden Emissionslinien um Satelliten der jeweiligen intensitätsstarken Hauptlinie handelt. Die nahezu identische Halbwertsbreite der jeweiligen beiden Linien stärkt diese Annahme.

Die beiden bei niedrigen Emissionsenergien beobachteten Satellitenlinien können als Phononreplika der jeweiligen intensitätsstärkeren Hauptlinie interpretiert werden. Für Volumen-CdSe liegt die Energieverschiebung des longitudinal optischen Phonons (LO-Phonon) bei $\Delta E_{\text{LO, bulk}} = 26,1 \text{ meV}$ [Landolt-Börnstein1982]. Für CdSe-Nanopartikel, mit einer vergleichbaren Partikelgröße, haben Trallero-Giner et al. [Trallero-Giner1998] für die ersten vier LO-Phononen Energieverschiebungen von $\Delta E_{\text{LO}} = 23,8 \text{ meV}$ bis $26,0 \text{ meV}$ theoretisch berechnet. Die theoretisch berechnete Energieverschiebung optischer Oberflächen-Phononen (SO-Phononen) liegt bei

$\Delta E_{\text{SO}} = 22,4 \text{ meV}$ bis $23,0 \text{ meV}$ [Fedorov1997, Shen2007].

Die in der hier gezeigten Messung gefundene Energieverschiebung von $\Delta E = 25 \text{ meV}$ liegt somit gut in dem durch die Theorie vorhergesagten Bereich. Allerdings kann nicht exakt zwischen SO- und LO-Phononen unterschieden werden. Aufgrund der gemessenen Emissionsenergie der jeweiligen Linie ist aber davon auszugehen, dass es sich eher um das Signal eines LO-Phonons handelt. Das SO-Phonon ist aufgrund der Linienbreite der beobachteten Emissionslinie von $E_{\text{HWB}} = 3 \text{ meV}$

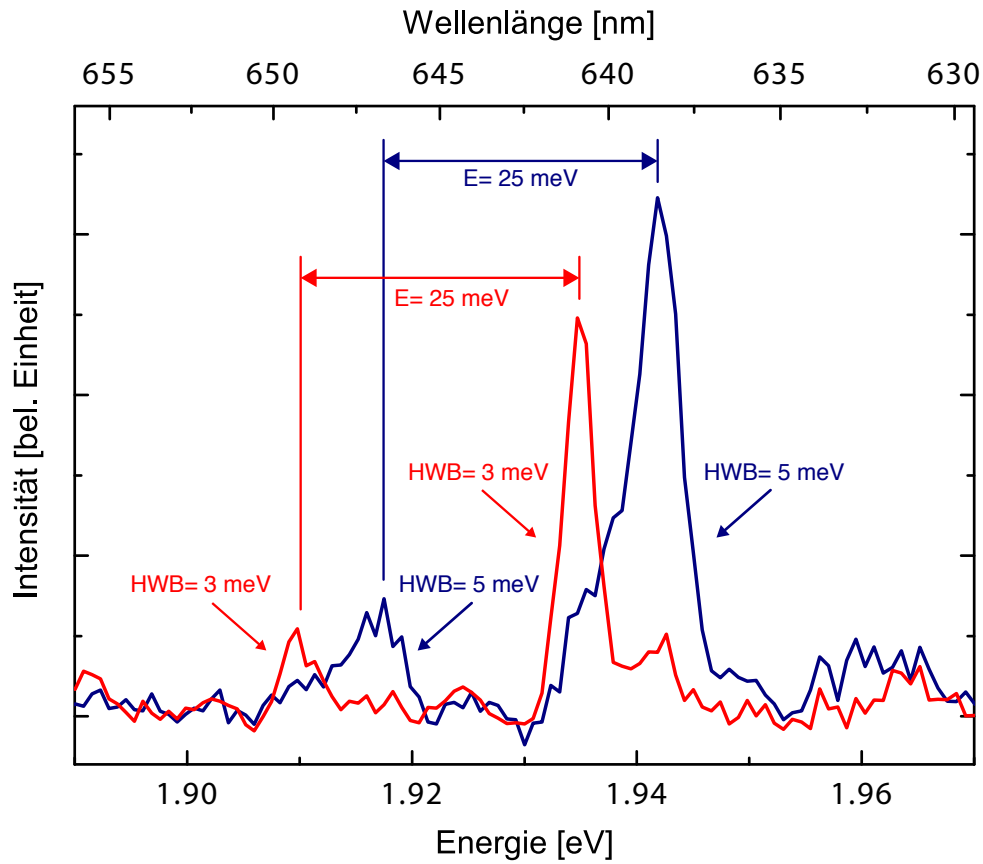


Abb. 4.8: Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln, bei $T = 10 \text{ K}$, auf einem Siliziumsubstrat. Die jeweilige intensitätsstarke Hauptlinie wird von einem niederenergetischen Satelliten geringerer Intensität begleitet. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist die bei beiden Spektren vor gefundene spektrale Verschiebung zwischen den Emissionslinien identisch.

bzw. 5 meV und dem geringen Signal zu Rauschverhältnis des jeweiligen Spektrums nicht einzeln zu erkennen.

Da nicht nur die Halbwertsbreiten der untersuchten Emissionslinien in einem plausiblen Bereich liegen, sondern auch jeweils eine entsprechende Phononreplik zu beobachten ist, untermauert dieses die Annahme deutlich, dass hier die Emission zweier einzelner CdSe-Nanopartikel untersucht wurden. Die Anwesenheit weiterer Phononen im Spektrum könnte zudem diese Annahme weiter stärken. Weitere Phononreplika können allerdings nur dann nachgewiesen werden, wenn das Signal zu Rauschverhältnis der Spektren deutlich gesteigert wird.

Abbildung 4.9 zeigt die Photolumineszenz einer mit CdSe-Nanopartikeln belegten Probe bei einer Temperatur von $T = 10$ K. Die Probe, deren Messungen in Abbildung 4.7 und 4.8 gezeigt werden und die hier untersuchte Probe sind bis auf das mit Aluminium beschichtete Siliziumsubstrat auf identische Art und Weise hergestellt. Die Probe wurde mit einer Wellenlänge von $\lambda = 405$ nm bei einer Laserleistung von $P_{\text{Laser}} = 0,4 \mu\text{W}$ ($\rho_{\text{Laser}} \approx 40 \text{ W/cm}^2$) angeregt. Die Integrationszeit pro Spektrum beträgt $T = 20$ s.

Zur Steigerung des Signal zu Rauschverhältnisses wurden hier 180 einzelne Spektren, die jeweils an dem selben Probenort aufgenommen wurden, ausgewertet. Bei jedem dieser 180 Einzelspektren ist eine schon mehrfach im vorangehenden Text erwähnte spektrale Verschiebung bzw. Variation der Emissionslinien aufgrund von externen Ladungen zu beobachten (siehe auch Abschnitt 2.3). Da aber die energetische Lage möglicher Phononen an die Emissionsenergie der Hauptlinie geknüpft ist, sollten sich diese nicht gegeneinander optisch verschieben. Durch eine Addition der 180 Einzelspektren, verbunden mit einer spektralen Nachführung der Spektren anhand der energetischen Lage der Hauptlinie, um die spektrale Verschiebung bzw. Variation zu kompensieren, sollte sich so also das Signal zu Rauschverhältnis deutlich steigern lassen.

Die Addition der 180 Einzelspektren wurde mit Hilfe eines C-Programms durchgeführt, welches im Rahmen einer thematisch an diese Arbeit angesiedelten Diplomarbeit [Braam2011] erstellt wurde. Dieses C-Programm ist in der Lage automatisiert die intensitätsstarke Hauptlinie im jeweiligen Spektrum innerhalb eines vorgegebenen Intervalls zu finden. Durch einen Vergleich der energetischen Lage jeder mit jeder Hauptlinie der 180 Einzelspektren wird so, die für diese Messung typischste Hauptlinie ermittelt. Diese Emissionslinie hat gegenüber allen anderen

Hauptlinien die geringste spektrale Verschiebung.

Anschließend werden die spektralen Verschiebungen aller weiteren Hauptlinien der noch verbleibenden 179 Einzelspektren relativ zu der definierten typischsten Emissionslinie ermittelt. Um das Endergebnis der Addition genauer zu gestalten, wurden die Spektren, deren spektrale Verschiebung größer als $\Delta E = 25$ meV ist, au-

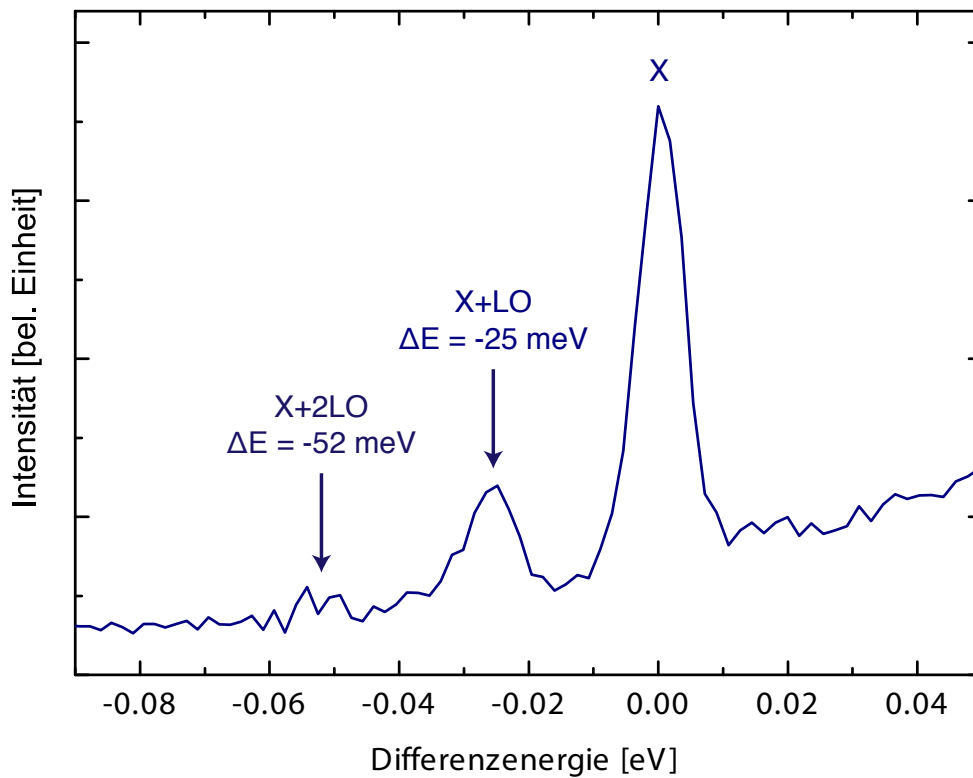


Abb. 4.9: Photolumineszenz eines einzelnen CdSe-Nanopartikels, bei $T = 10$ K, auf einem Siliziumsubstrat mit Aluminiumbeschichtung. Das hohe Signal zu Rauschverhältnis wurde durch die Addition von 131 Einzelspektren erzielt. Die intensitätsstarke Hauptlinie wird von zwei niederenergetischen Satelliten geringerer Intensität begleitet. Die Hauptlinie entspricht dem optischen Übergang des Exzitons X. Die beiden Satellitenlinien lassen sich dem optischen Übergang des LO- und 2LO-Phonons zuordnen.

tomatisch durch das C-Programm herausgefiltert. Verschiebungen im Bereich von maximal $\Delta E \leq 25$ meV lassen sich noch leicht einer einzelnen Hauptlinie zuordnen und entstehen hier durch die spektrale Verschiebung und Variation der Emissionsenergie (spektraler Jitter; siehe auch Abschnitt 2.3). In der Regel sind diese spektralen Verschiebungen bzw. Variationen der Emissionsenergie deutlich kleiner als $\Delta E = 25$ meV.

Bei spektralen Verschiebungen und Variationen, die größer als $\Delta E > 25$ meV sind, kann es zu einer falschen Zuordnung zu der jeweiligen Emissionslinie kommen, weil hier nicht mehr eindeutig zwischen dem Messsignal mehrerer CdSe-Nanopartikel unterschieden werden kann. Von den 180 Einzelspektren wurden so 131 Spektren ausgewählt. Diese 131 Einzelspektren werden nun mit Hilfe des C-Programms spektral bezüglich der definierten und aus dem Datensatz typischsten Hauptlinie verschoben und anschließend addiert.

Wie in Abbildung 4.9 gut zu erkennen ist, wurde so das Signal zu Rauschverhältnis durch die Anwendung des C-Programms deutlich gesteigert. Auch hier ist neben der eigentlichen Hauptlinie eine weitere Emissionslinie mit einer spektralen Verschiebung, hin zu einer niedrigen Emissionsenergie, zu beobachten. Die spektrale Verschiebung dieser Emissionslinie gegenüber der intensitätsstarken Hauptlinie beträgt $\Delta E = 25$ meV und deutet somit wieder auf eine Phononreplik hin. Darüberhinaus ist jetzt aber auch eine weitere, sehr schwache, dritte Emissionslinie zu beobachten. Die spektrale Verschiebung gegenüber der intensitätsstarken Hauptlinie beträgt hier $\Delta E \approx 52$ meV. Unter Berücksichtigung der sehr schwachen Ausprägung dieser dritten Emissionslinie und dem wellenlängenabhängigen Reflexionsvermögen des verwendeten Gitters im Spektrograph beträgt das Intensitätsverhältnis der beiden Satellitenlinien untereinander $S \approx 0,23$. S wird als Huang-Rhys-Faktor bezeichnet und beschreibt die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung (EPC) [Huang1950].

Für CdSe-Nanopartikel beträgt das 2LO/LO-Verhältnis $S = 0,2$ bis $0,5$ je nach Partikeldurchmesser, Funktionalisierung und Beschichtung [Kelley2010]. Wie in Abschnitt 4.1.1 bereits beschrieben, führt eine ZnS-Beschichtung der CdSe-Nanopartikel zu einer Reduktion der freien Oberflächenladungen. Nach Sagar et al. [Sagar2008] und Dzhagan et al. [Dzhagan2009] bedeuten freie Oberflächenladungen eine Verstärkung der Elektron-Phonon-Kopplung, wodurch sich der Huang-Rhys-Faktor vergrößert. Die ZnS-Schale der in dieser Arbeit untersuchten CdSe(ZnS)-

Nanopartikel führt somit zu einer Reduktion des Huang-Rhys-Faktors auf $S \approx 0,2$. Der hier bestimmte Wert von $S \approx 0,23$ stimmt folglich sehr gut mit dem von Sagar et al. und Dzhagan et al. bestimmten Wert überein. Mit Hilfe dieser Informationen lassen sich die drei Emissionslinien in Abbildung 4.9 nun mit großer Sicherheit zuordnen. Die Hauptlinie entspricht somit dem optischen Übergang des Exzitons X eines einzelnen CdSe-Nanopartikels. Die beiden beobachteten Satellitenlinien lassen sich dem LO- und 2LO-Phonon zuordnen.

Im nachfolgenden Abschnitt wird das Verhalten der CdSe-Nanopartikel auf metallisierten Substraten diskutiert. Für die Implementierung der CdSe-Nanopartikel in industriell hergestellten Produkten ist es wichtig, deren Wechselwirkung mit anderen Werkstoffen genau zu verstehen. Bei optoelektronischen Bauteilen werden die elektrischen Kontaktierungen meistens durch Metalle realisiert wodurch es zu einem direkten Kontakt zwischen dem Metall, der Leiterbahn und den Nanopartikeln kommt. Dadurch ist zum Beispiel eine gewisse Abschirmung der freien diffundierenden externen Ladungen in der Umgebung der Nanopartikel zu erwarten, sodass bei der Photolumineszenz eine merkbar geringere spektrale Verschiebung bzw. Variation (spektraler Jitter) zu erwarten ist. Zudem spielen metallische Oberflächen eine komplexe Rolle bei den grundlegenden Wechselwirkungen eines optisch aktiven Materials, mit dem elektrischen Feld, welches sich an der Oberfläche eines Metalls ausbildet.

4.3.3 Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln auf metallisierten Substraten bei tiefen Temperaturen

Abbildung 4.10A zeigt in einer Zeitreihe die Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln bei einer Proben temperatur von $T = 10$ K. Zur Herstellung der hier verwendeten Dispersion wurde die Ausgangslösung um den Faktor $1 : 10^3$ verdünnt und ein Massenprozent PMMA beigemischt (siehe auch Abschnitt 2.3 und 4.2). Bei dieser und den folgenden Proben dieses Abschnittes wurde das Siliziumsubstrat zuvor mit Aluminium beschichtet. Die durch thermisches Verdampfen von Aluminiumpellets aufgebrachte Aluminiumschicht hat eine Dicke von $d_{\text{Alu}} = 50$ nm bis 150 nm, bei einer Oberflächenrauigkeit von wenigen Nanometern (siehe auch Abschnitt 4.2). Die Schichtdicke bzw. die Oberflächenrauigkeit der Aluminiumschicht ist

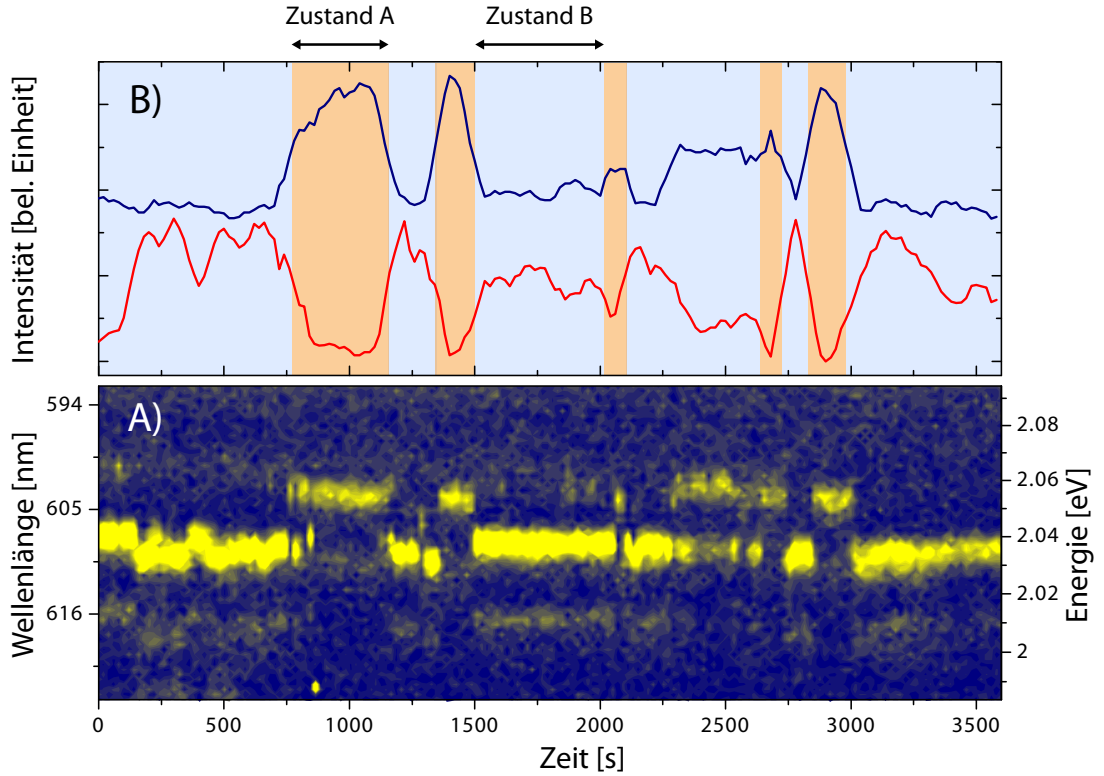


Abb. 4.10: A) Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln, dargestellt in einer Zeitreihe ($\Delta t = 20$ s), bei einer Probertemperatur von $T = 10$ K ($P_{\text{Laser}} = 0,7 \mu\text{W}$; $\varrho_{\text{Laser}} \approx 70 \text{ W/cm}^2$). Die Verdünnung der verwendeten Dispersion (mit einem PMMA-Anteil von einem Massenprozent) entspricht $1 : 10^3$. Die Emissionsenergie springt zwischen zwei Zuständen A und B hin und her. Der mittlere energetische Abstand der beiden Zustände liegt etwa bei $\Delta E \approx 23 \text{ meV}$. B) Zeitlicher Intensitätsverlauf der beiden Zustände (die Intensitäten sind normiert).

demnach deutlich geringer als die Wellenlänge des Anregungslasers ($\lambda = 405 \text{ nm}$) bzw. die Emission der CdSe-Nanopartikel ($\lambda = 540 \text{ nm}$ bis 640 nm).

Die in Abschnitt 4.3.2 diskutierte Messmethode für Messungen auf Siliziumsubstraten wurde auch bei der Untersuchung der CdSe-Nanopartikel auf Alumini-

umoberflächen angewendet. Das 2D-Konturdiagramm in Abbildung 4.10A zeigt 180 Einzelspektren mit einer jeweiligen Integrationszeit von $t = 20$ s. Die gesamte Messdauer beträgt daher 60 Minuten. Die Probe wurde mit einer Laserleistung von $P_{\text{Laser}} = 0,7 \mu\text{W}$ ($\varrho_{\text{Laser}} \approx 70 \text{ W/cm}^2$) und mit einer Wellenlänge von $\lambda = 405 \text{ nm}$ angeregt. Auch in diesem 2D-Konturdiagramm wird die Photolumineszenzintensität für den jeweiligen Messzeitpunkt über eine Farbcodierung dargestellt, wobei gelb für eine hohe Photolumineszenzintensität steht.

Im gezeigten Wellenlängenintervall sind, neben einem schwachen Hintergrundsignal, auch zwei scharfe Emissionslinien zu beobachten. Jede Emissionslinie zeigt für sich eine typische zeitliche spektrale Verschiebung (spektraler Jitter) mit einer maximalen Amplitude von $\Delta E \leq 8 \text{ meV}$. Ursache für die spektralen Verschiebungen sind die in Abschnitt 2.3 bzw. 4.3.2 bereits beschrieben externen fluktuierenden Ladungen in der näheren Umgebung des jeweiligen Nanopartikels.

Die Emissionsenergien der Emissionslinien liegen bei etwa $E_A \approx 2,057 \text{ eV}$ und $E_B \approx 2,034 \text{ eV}$. Die mittlere Energiedifferenz zwischen den beiden Emissionslinien beträgt folglich etwa $\Delta E \approx 23 \text{ meV}$. Es sind deutlich zeitliche Unterbrechungen unterschiedlicher Länge der optischen Emission beider Linien zu beobachten. Die jeweils bei einer bestimmten Emissionsenergie gemessene Photolumineszenzintensität bricht spontan ein, und es ist für eine anscheinend zufällige Zeit keine Emission mehr zu beobachten. In einer ersten Betrachtung deutet dieses Verhalten auf ein Blinken der untersuchten CdSe-Nanopartikel hin (siehe Abschnitt 2.3) und würde für die optische Emission zweier einzelner CdSe-Nanopartikel sprechen.

Abbildung 4.10B zeigt den zeitlichen Intensitätsverlauf beider Emissionslinien. Die Intensitäten beider Spektren sind auf eine gemeinsame Maximalintensität normiert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass beide Emissionslinien miteinander antikorreliert sind: Immer dann, wenn die Photolumineszenzintensität einer Linie einbricht, wird die Photolumineszenzintensität der anderen Linie stärker und umgekehrt. Betrachtet man diesen Zusammenhang zwischen den beiden Emissionslinien, so muss man eher davon ausgehen, dass es sich hier höchst wahrscheinlich um das Signal eines einzelnen CdSe-Nanopartikels handelt, das zwischen zwei optisch aktiven Zuständen diskret hin und her springt. Ein System aus zwei einzelnen Nanopartikeln, das ein solch antikorreliertes und regelmäßiges Emissionsverhalten zeigt, ist sehr unwahrscheinlich. Im Nachfolgenden soll die optische Linie mit der höheren Emissionsenergie als Zustand A und die mit der niedrigeren Emissions-

energie als Zustand B bezeichnet werden.

Im Gegensatz zu der in Abbildung 4.7 auf einem Siliziumsubstrat durchgeführten Messung scheint es somit hier während der gesamten Messzeit von 60 Minuten eine kontinuierliche optische Aktivität zu geben. Es sind keine reinen optisch inaktiven Phasen mehr zu beobachten. Vielmehr springt die detektierte Emissionsenergie zwischen zwei energetischen Zuständen A und B hin und her.

Dieses Verhalten ist bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben auf Siliziumsubstraten bisher noch nicht beobachtet worden. Dieser Effekt wird daher wahrscheinlich auf eine Wechselwirkung der Nanopartikel mit der Aluminiumoberfläche des Substrats zurückzuführen sein. Ein eventueller Beitrag des PMMA-Films, in den die Nanopartikel auf der Probe eingebettet sind, muss dabei berücksichtigt werden.

Vergleicht man zudem die Gesamtqualität der hier vorgestellten Messung mit der auf einem Siliziumsubstrat durchgeführten Messung (siehe Abbildung 4.7), so sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Photolumineszenz des auf einer Metalloberfläche deponierten CdSe-Nanopartikels zeigt eine deutlich höhere Langzeitstabilität. Während der gesamten Messzeit von 60 Minuten ist nahezu keine optische Degeneration zu beobachten, d.h. die detektierte Photolumineszenzintensität zeigt keine nennenswerte Abnahme mit der Zeit.

Der Effekt, dass bei einer kontinuierlichen optischen Anregung des Nanopartikels die Photolumineszenzintensität mit der Zeit abnimmt wird als engl. “Photobleaching” bezeichnet [van Sark2001]. Das Anregungslicht führt mit der Zeit zu einer photochemischen Zerstörung des Nanopartikels. Die vom Nanopartikel abgegebene Lichtmenge wird dabei kontinuierlich schwächer bis es schließlich zu einer völligen Zerstörung des Nanopartikels kommt. Dieser Prozess hängt von der Intensität und der Energie des Anregungslichts ab. Die Geschwindigkeit und das Ausmaß einer photochemischen Schädigung des Nanopartikels hängt zudem davon ab, wie oft und vor allen Dingen, wie lange sich das Nanopartikel in einem optisch angeregten Zustand befindet.

Abbildung 4.11A zeigt in einer Zeitreihe die Photolumineszenz derselben Probe, am selben Probenort, mit einer reduzierten Anregungsleistung von $P_{\text{Laser}} = 0,4 \mu\text{W}$ ($\varrho_{\text{Laser}} \approx 40 \text{ W/cm}^2$), bei einer Probentemperatur von $T = 10 \text{ K}$. Auch in dieser Messung ist die aus Abbildung 4.10A und B bereits beobachtete sprunghafte Änderung der Emissionsenergie zu beobachten. Es ist wieder deutlich eine Emis-

onslinie zu beobachten, die antikorreliert zwischen zwei energetischen Zuständen A und B hin und her springt. Der mittlere energetische Abstand der beiden Zustände A und B liegt hier bei etwa $\Delta E \approx 25$ meV.

Bei der Messung mit einer reduzierten Anregungsleistung (siehe Abbildung 4.11A) fallen die in Abbildung 4.10A beobachteten spektralen Verschiebungen der Emissionslinie (spektraler Jitter) deutlich geringer aus. Über den gesamten Messzeitraum

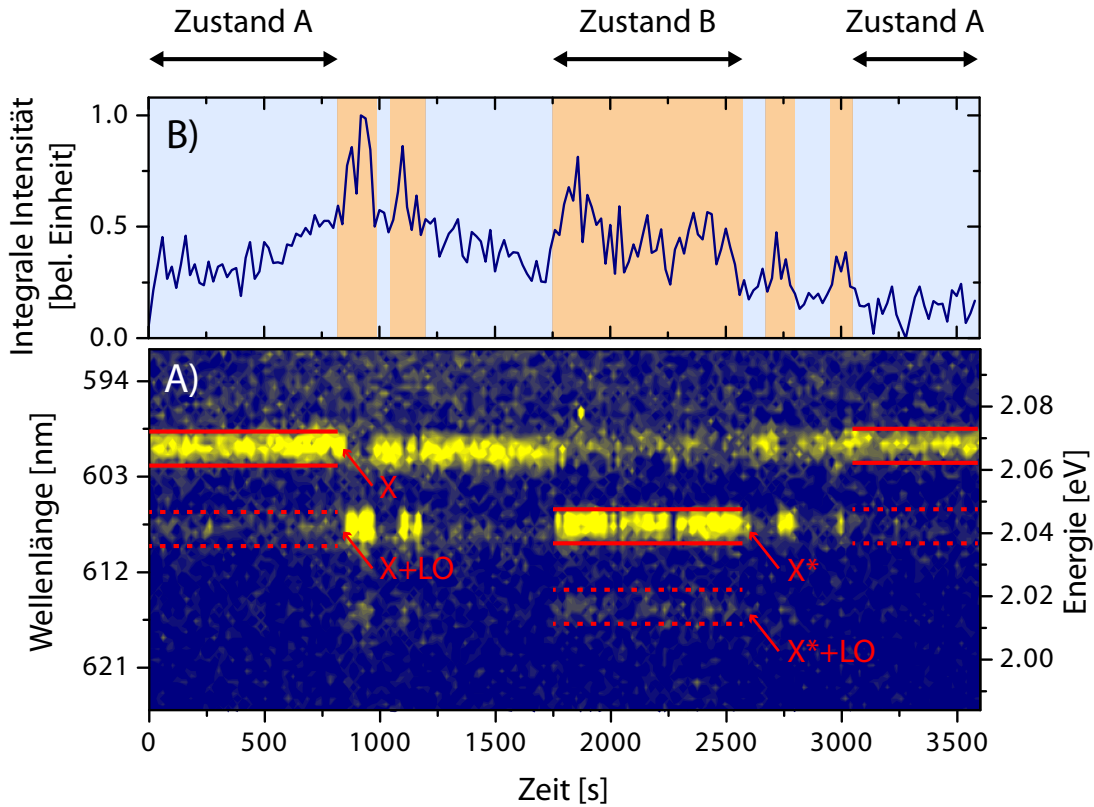


Abb. 4.11: A) Zeitreihe der Photolumineszenz ($\Delta t = 20$ s) eines einzelnen CdSe-Nanopartikels bei $T = 10$ K. Probe und Ort auf der Probe sind identisch mit der in Abbildung 4.10 gezeigten Messung. Die Anregungslaserleistung beträgt $P_{\text{Laser}} = 0,4 \mu\text{W}$ ($\varrho_{\text{Laser}} \approx 40 \text{ W/cm}^2$). In rot ist das Exziton X bzw. das Trion X^* und das jeweilige LO-Phonon markiert. B) Zeigt die integrale Gesamtintensität des in Abbildung A gezeigten Wellenlängenintervalls über die Zeit.

von 60 Minuten sind die untersuchten Emissionsenergien nahezu konstant. Dieser Sachverhalt lässt darauf schließen, dass es bei der Messung mit einer reduzierten Anregungsleistung deutlich weniger externe fluktuierende Ladungen in der nahen Umgebung des Nanopartikels gegeben haben muss. Wie in Abschnitt 2.3 (Punkt C) beschrieben, hat die eingestrahlte Lichtleistung des Anregungslasers einen Einfluss auf die Generation von externen Ladungen und somit auch auf das Blinken der Nanopartikel. Durch eine Wechselwirkung dieser externen Ladungen mit dem Exziton innerhalb des Nanopartikels, kann es zu einer Variation der Emissionsenergie um wenige Millielektronenvolt kommen. Die Reduktion der Anregungsleistung um 57 % zeigt also schon einen deutlichen positiven Einfluss auf die spektrale Stabilität der Emission des Nanopartikels.

Zudem bewirkt das Aluminium auf der Substratoberfläche eine gewisse Abschirmung freier diffundierender externer Ladungen in der Umgebung der Nanopartikel, sodass hier bei der Photolumineszenz generell eine merkbar geringere spektrale Verschiebung bzw. Variation (spektraler Jitter) zu erwarten ist als auf den in Abschnitt 4.3.2 diskutierten Proben mit einem Siliziumsubstrat.

Weiter ist in Abbildung 4.11A gut zu erkennen, dass sich, gegenüber der Messung in Abbildung 4.10, mit der Reduktion der Anregungsleistung die Frequenz mit der die Emissionslinie zwischen den Zuständen A und B hin und her springt verkleinert hat. Diese beiden Beobachtungen legen nahe, dass die Mechanismen, die für das antikorrelierte Springen der Emissionsenergie verantwortlich sind, vom selben Ursprung sind, wie die, die nach Abschnitt 2.3 für das Blinken der Nanopartikel als zuständig erscheinen.

Da in Abbildung 4.11A die spektralen Verschiebungen (spektraler Jitter) der Emissionslinien weniger deutlich ins Gewicht fallen, sind jetzt im Hintergrund weitere schwache Emissionslinien deutlicher auszumachen. Im Bereich von $t = 0$ s bis 750 s befindet sich das System im Zustand A. Die intensitätsstarke Emissionslinie liegt hier bei einer Energie von $E_A = 2,068$ eV. Weiter ist in diesem Zeitintervall eine intensitätsschwache niederenergetischere Emissionslinie, mit einer Energiedifferenz von etwa $\Delta E_A \approx 28$ meV gegenüber der Linie E_A , zu beobachten.

Im Bereich von $t = 2000$ s bis 2500 s befindet sich das System hingegen im Zustand B. In diesem Zeitintervall ist die intensitätsstarke Emissionslinie bei einer Energie von $E_B = 2,042$ eV zu beobachten. Auch hier ist eine intensitätsschwache niederenergetischere Emissionslinie zu erkennen. Die Energiedifferenz zu der Linie E_B

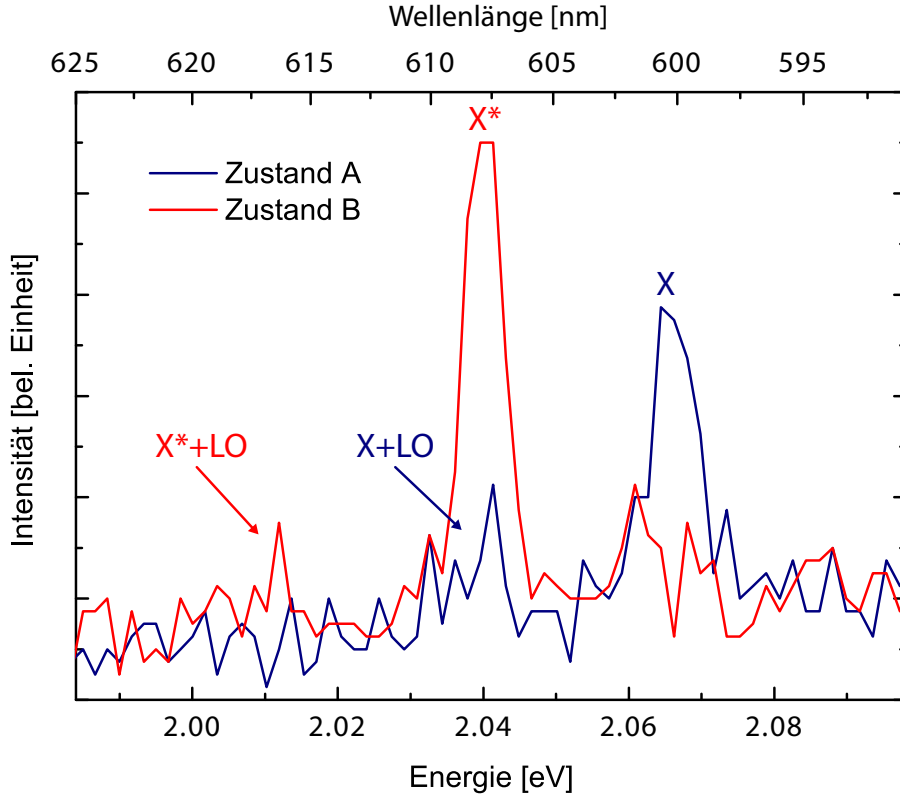


Abb. 4.12: Photolumineszenz eines CdSe-Nanopartikels bei $T = 10$ K.

Die blaue Kurve zeigt den exzitonischen Zustand A. Das Exziton X und das zugehörige LO-Phonon sind markiert. Die rote Kurve zeigt den trionischen Zustand B. Das Trion X^* und das zugehörige LO-Phonon sind markiert. Die Daten stammen aus Abbildung 4.10A

beträgt wiederum etwa $\Delta E_B \approx 28$ meV. Im Rahmen der Messgenauigkeit haben diese beiden intensitätsschwachen Emissionslinien folglich den selben energetischen Abstand zu ihrer intensitätsstarken Spektrallinie.

Abbildung 4.12 zeigt die Emissionslinien des Zustands A und B noch einmal anhand von zwei einzelnen Spektren. Die Daten stammen aus den Messungen, die in Abbildung 4.11A an den Positionen $t_A = 740$ s und $t_B = 960$ s gezeigt werden. Vergleicht man die einzelnen Spektren für den Zustand A und B mit den Spektren aus Abbildung 4.8, so sind hier große Gemeinsamkeiten zu beobachten. In beiden

Fällen ist jeweils eine intensitätsstarke Spektrallinie (Hauptlinie) zu beobachten, die von einer weiteren schwächeren Emissionslinie begleitet wird. Die Emissionsenergie der schwachen Satellitenlinie ist zudem gegenüber der Hauptlinie rotverschoben. Aufgrund dieser großen Gemeinsamkeit mit der Messung aus Abbildung 4.8 und 4.9 kann hier ebenfalls die intensitätschwache Satellitenlinie als Phononreplik der jeweiligen intensitätsstarken Hauptlinie interpretiert werden. Es kann daher auch hier davon ausgegangen werden, dass hier die Emission eines einzelnen CdSe-Nanopartikels beobachtet wurde, welches zusammen mit der Emissionslinie des LO-Phonons zwischen zwei diskreten energetischen Emissionszuständen, mit einer Energiedifferenz von etwa $\Delta E \approx 25 \text{ meV}$, hin und her springt.

Das diskrete und anitkorrelierte Springen der optischen Emission eines einzelnen CdSe-Nanopartikels zwischen zwei Zuständen A und B wirft nun allerdings die Fragen auf, warum dieses Phänomen hier nur bei metallisierten Substratoberflächen beobachtet wird und wieso im Mittel die Energiedifferenz zwischen den Emissionslinien $\Delta E \approx 24 \text{ meV}$ entspricht (siehe Abbildung 4.10A und 4.11A).

Wie in Abschnitt 2.3 bzw. 2.3.1 beschrieben, ist nach A. Efros und M. Rosen [Efros1997] die Anwesenheit einer einzelnen zusätzlichen Ladung innerhalb des Nanopartikels für den optisch inaktiven Zustand eines blinkenden Nanopartikels verantwortlich. Eine Ladung innerhalb eines zuvor neutralen Nanopartikels versetzt dieses in einen ionisierten Zustand. Wird ein ionisiertes Nanopartikel erneut angeregt, bildet sich ein Elektron-Loch-Paar, welches dann allerdings in Wechselwirkung mit dieser einzelnen zusätzlichen Ladung steht. Ein Quasiteilchen aus Elektron (e) und Loch (h) sowie einer einzelnen zusätzlichen Ladung wird als Trion X^* bezeichnet. Hierbei unterscheidet man zwischen X^+ (1e und 2h) und X^- (2e und 1h) in Anwesenheit eines weiteren Lochs bzw. Elektrons.

Nach Klimov et al. [Klimov2000] zerfällt der eigentlich optisch erlaubte trionische Zustand eines Nanopartikels dennoch nichtstrahlend, da die optische Rekombination von Elektron und Loch mit Lebensdauern von $\tau_r \sim 1 - 100 \text{ ns}$ deutlich langsamer ist als über schnelle nichtstrahlende Auger-Prozesse (Lebensdauer: $\tau_{nr} \sim 10 - 100 \text{ ps}$). Das Nanopartikel befindet sich somit im optisch inaktiven Zustand, weil dieser Rekombinationsmechanismus somit in der Regel optisch nicht detektierbar ist.

Durch eine zusätzliche Ladung innerhalb des Nanopartikels wird die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beteiligten Elektronen und Löchern gestört. A. Fran-

ceschetti und A. Zunger [Franceschetti2000] haben erstmals den dadurch hervorgerufenen Einfluss auf das Absorptions- und Emissionsverhalten von CdSe-Nanopartikeln theoretisch untersucht. Dabei konnten Sie zeigen, dass sowohl für ein zusätzliches Loch (X^+) als auch für ein zusätzliches Elektron (X^-) innerhalb eines CdSe-Nanopartikels eine Verschiebung der Emission hin zu niedrigeren Energien (Rotverschiebung) zu erwarten ist.

Shimizu et al. [Shimizu2002] konnten erstmalig ein, zu dem in dieser Arbeit vergleichbares, diskretes Springen von Emissionslinien bei einzelnen CdSe-Nanopartikeln experimentell beobachten. Die CdSe-Nanopartikel befanden sich hierbei direkt auf einer rauhen Goldoberfläche ($R_{PV} \approx 200$ nm). Je nach untersuchtem CdSe-Nanopartikel liegt der ermittelte energetische Abstand zwischen zwei Emissionslinien bei $\Delta E = 10$ bis 25 meV. In Verbindung mit der Veröffentlichung von A. Franceschetti und A. Zunger ziehen Shimizu et al. den Schluss, dass das Springen der Emissionslinie zwischen zwei Zuständen durch eine Ladung innerhalb des CdSe-Nanopartikels induziert wird. Sie sehen somit erstmals die Möglichkeit den eigentlich optisch nicht detektierbaren trionischen Zustand eines CdSe-Nanopartikels optisch zu spektroskopieren.

In einer weiterführenden theoretischen Untersuchung der exzitonischen Zustände von CdSe-Nanopartikeln konnten Califano et al. [Califano2007], aus der Gruppe von A. Zunger, die Energien für den niedrigst erlaubten optischen Übergang des Exzitons, Biexzitons und des Trions bei $T = 0$ K in Abhängigkeit von der Partikelgröße berechnen. Abbildung 4.13 zeigt die von Califano et al. berechneten Energien.

Die Energie für das Exziton X ist an der linken y-Achse abzulesen. Wie aus Abschnitt 2.2.1 bekannt, ergibt sich auch hier ein von der Partikelgröße abhängiger Verlauf der Emissionsenergie. Für kleinere Nanopartikel verschiebt sich die Emission hin zu höheren Emissionsenergien (Blauverschiebung).

Der optische Übergang des Biexzitons XX und des Trions X^* ist relativ zu der Emissionsenergie des Exzitons X angegeben und auf der rechten y-Achse aufgetragen. Da der Verlauf des Biexzitons XX in dieser Arbeit nicht weiter von Bedeutung ist, soll auch hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

Der Verlauf des optischen Übergangs des Trions X^+ und X^- ist in Abbildung 4.13 jeweils gestrichelt dargestellt. Für das positive Trion X^+ (1e und 2h) ist demnach nur für sehr kleine CdSe-Nanopartikel eine nennenswerte Energieverschiebung ge-

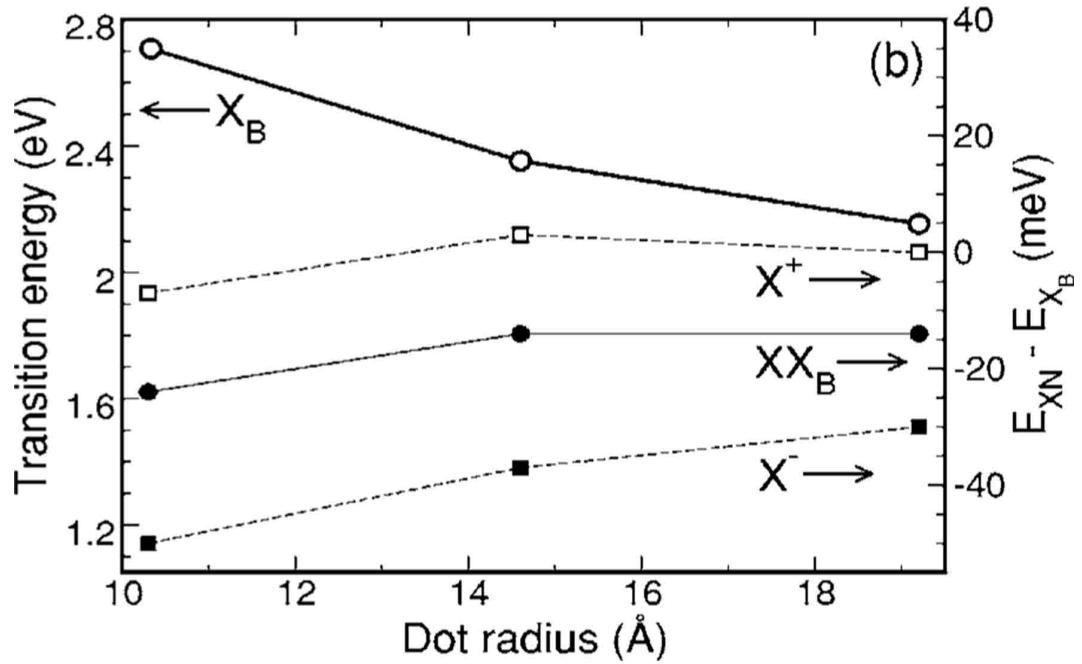


Abb. 4.13: Energie des niedrigsten erlaubten optischen Übergangs bei $T = 0\text{ K}$ in Abhängigkeit von der Partikelgröße (theoretisch berechnet). Die Energie für das Exziton X ist links abzulesen. Der Übergang des Biexzitons XX und des Trions X^* ist relativ zu der Energie des Exzitons angegeben und rechts aufgetragen [Califano2007].

genüber der Linie des Exzitons X zu erwarten. Für größere CdSe-Nanopartikel strebt die erwartete Energieverschiebung des X^+ gegen Null. Der Kerndurchmesser, der in dieser Arbeit untersuchten CdSe-Nanopartikel beträgt etwa $d \approx 4\text{ nm}$ (siehe Abschnitt 4.1.1). Wie im voran gegangenen Text bereits diskutiert, haben die hier beobachteten Emissionslinien eine Linienbreite von bis zu maximal $E_{\text{HWH}} \leq 8\text{ meV}$, so dass die Emissionslinie des X^+ experimentell hier nicht einzeln auflösbar ist.

Das negative Trion X^- zeigt dagegen eine viel deutlichere Energieverschiebung. Für ein gut 2 nm großes CdSe-Nanopartikel ergibt sich nach Califano et al. eine Rotverschiebung von $\Delta E = 30\text{ meV}$ gegenüber der Linie des Exzitons X . Extrapoliert man die gestrichelte Kurve des X^- Trions zu größeren Partikeln, so ergibt

sich, für ein CdSe-Nanopartikel mit einem Kerndurchmesser von $d = 4$ nm, eine Rotverschiebung im Bereich von $\Delta E = 15$ bis 25 meV. Der durch die Theorie bestimmte Wert für die Größenordnung und die Richtung der spektralen Energieverschiebung des negativen Trions X^- gegenüber des Exzitons X deckt sich somit gut mit der in dieser Arbeit bestimmten Energiedifferenz zwischen den Zuständen A und B.

Die intensitätsstarke Hauptlinie im Zustand A entspricht demnach dem optischen Übergang des Exzitons X. Diese Emissionslinie scheint nun zusammen mit einer beobachteten LO-Phononreplik zu niedrigeren Emissionsenergien in den Zustand B zu springen, wenn sich zufällig eine einzelne Ladung innerhalb des beobachteten CdSe-Nanopartikels befindet. Folglich entspricht nach Califano et al. [Califano2007] die intensitätsstarke Hauptlinie im Zustand B dem optischen Übergang des negativen Trions X^- .

Abbildung 4.14 zeigt eine Photolumineszenzzeitreihe für verschiedene Anregungsleistungen an ein und der selben Probenposition. Über insgesamt 14 Stunden wurde für je eine Stunde eine Laserleistung ($\lambda = 405$ nm) von $P_{\text{Laser}} = 0,1 \mu\text{W}$ bis $0,75 \mu\text{W}$ eingestellt. Die Integrationszeit pro Einzelspektrum betrug dabei jeweils 20 Sekunden. Die Messdaten aus Abbildung 4.10 und 4.11 stammen ebenfalls aus dieser Messreihe. Da hier allerdings die Zustände A und B erst ab einer Laserleistung von $P_{\text{Laser}} \geq 0,35 \mu\text{W}$ gut zuzuordnen sind werden für alle weiteren Betrachtungen die Messdaten < 300 Minuten nicht weiter berücksichtigt.

Bei der Betrachtung dieser Photolumineszenzzeitreihe ist die intervallweise gesteigerte Anregungsleistung zu beachten. Nach Abschnitt 2.3 (Punkt C) wirkt sich die Leistung der optischen Anregung nur auf den optisch aktiven Zustand eines blinkenden Nanopartikels aus. Mit steigender Anregungsleistung werden die möglichen Intervalle in dem sich das Nanopartikel im optisch aktiven Zustand befindet immer kürzer. Die Rate mit der ein gerade neutralisiertes Nanopartikel erneut ionisiert wird nimmt mit der Anregungsleistung zu. Betrachtet man nun nur die Emission des Zustands A, so ist dieses Verhalten auch gut zu beobachten. Bedingt durch die relativ lange Integrationszeit von $t=20$ s pro Einzelspektrum macht es bei hohen Laserleistungen den Anschein, dass sich das System nahezu ausschließlich im optisch inaktiven Zustand bzw. im Zustand B befindet.

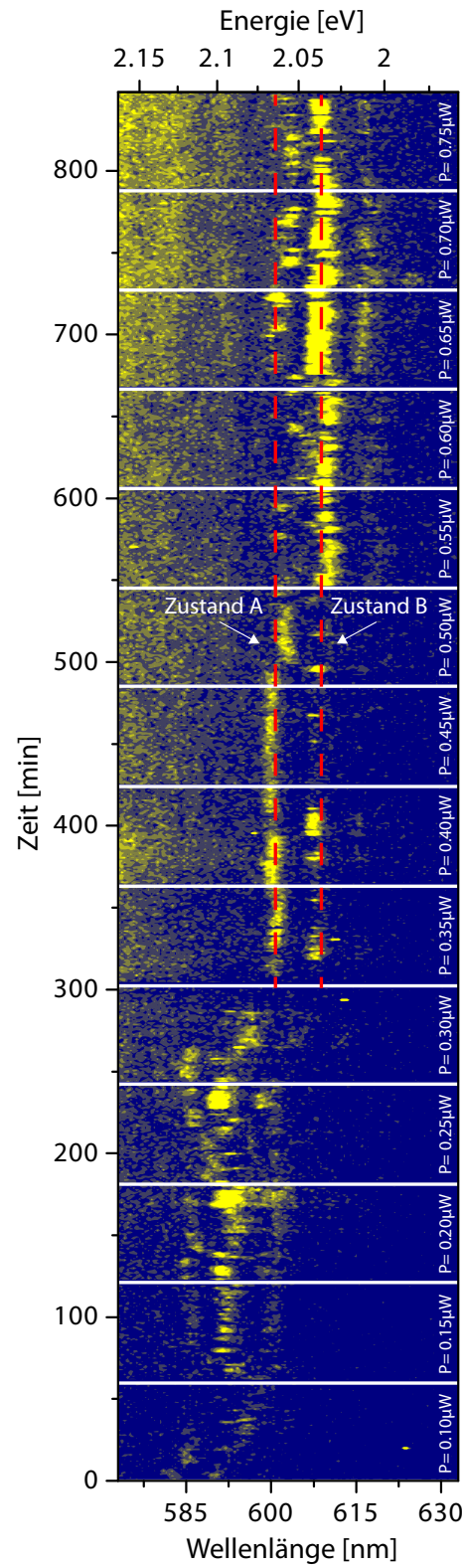


Abb. 4.14: Photolumineszenzzeitreihe eines einzelnen CdSe-Nanopartikels mit verschiedenen Laserleistungen bei $T = 10$ K.

Bei der Betrachtung von blinkenden Nanopartikeln wurde sowohl theoretisch als auch experimentell gezeigt (siehe Abschnitt 2.3), dass die Dauer des optisch aktiven und optisch inaktiven Zustandes, sowie die Statistik dieser Zeiten voneinander unabhängig sind.

Es konnte dabei beobachtet werden, dass sowohl der optisch aktive als auch der optisch inaktive Zustand einem Potenzgesetz $P(t_{\text{an/aus}}) = t^{-m_{\text{an/aus}}}$ folgt. Dabei ergibt sich für den Fall des optisch inaktiven Zustandes ein Exponent im Bereich von $m_{\text{aus}} = 1,2$ bis 2, für den optisch aktiven Zustand ist m_{an} deutlich größer. Die statistische Zeitverteilung des optisch inaktiven Zustandes hängt nur von den Mechanismen ab, die zu einer Neutralisation des geladenen Nanopartikels führen. Diese sind unabhängig von der optischen Anregung.

Ein optisch angeregtes Nanopartikel im “regulären” optisch inaktiven Zustand nach Abschnitt 2.3 trägt die elektronische Struktur eines Trions X^* . Falls bei den Messungen an den mit Aluminium beschichteten Proben (siehe Abschnitt 4.2) nun, durch einen Sekundärprozess hervorgerufen, die Rekombination eines negativen Trions X^- optisch detektierbar geworden sein sollte, so muss diese ebenfalls der Statistik, die im Fall des “regulären” optischen inaktiven Zustandes gilt, folgen. Handelt es sich bei der im Zustand B beobachteten intensitätsstarken Hauptlinie also tatsächlich um die Emissionslinie des negativen Trions X^- , so sollte sich eine statistische Zeitverteilung des hier optisch aktiven Zustandes mit einem Exponent in einem Bereich von $m_{\text{an=aus}} = 1,2$ bis 2 ergeben.

In Abbildung 4.15 ist die statistische Zeitverteilung des optisch aktiven Zustandes des in Abbildung 4.14 beobachteten Zustands B in einem Histogramm dargestellt. Aufgrund der gewählten Integrationszeit von 20 Sekunden pro Spektrum erstreckt sich die beobachtete statistische Zeitverteilung des optisch aktiven Zustandes über einen Bereich von $t = 20$ s bis 260 s.

Passt man die Verteilung mathematisch über ein Potenzgesetz ($P(t_{\text{an}}) = t^{-m_{\text{an}}}$) an, so ergibt sich ein Exponent von $m_{\text{an}} = 1,37$ mit einem Standardfehler von $\sigma = 0,18$. Die gefundene statistische Zeitverteilung des optisch aktiven Zustandes im Zustand B liegt somit innerhalb des Bereichs, der für den “regulären” optisch inaktiven Zustand eines blinkenden Nanopartikels zu erwarten ist ($m_{\text{aus}} = 1,2$ bis 2). Trotz der sehr geringen Anzahl von Datenpunkten, die für das Histogramm in Abbildung 4.15 zur Verfügung standen, untermauert dieser Sachverhalt somit noch einmal die Vermutung, dass es sich im Falle der beobachteten intensitätsstarken

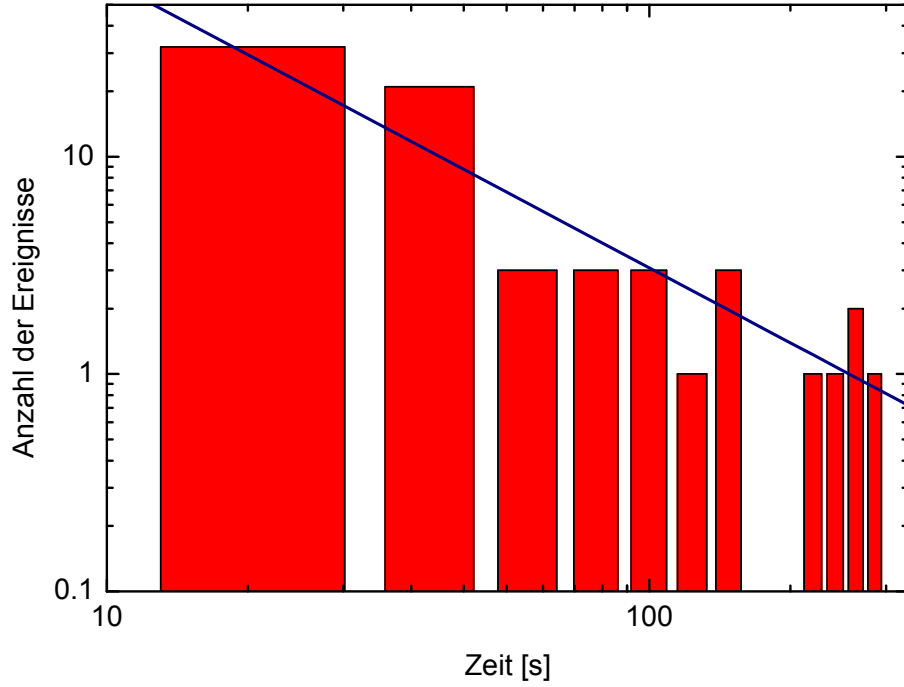


Abb. 4.15: Histogramm der statistischen Zeitverteilung des optisch aktiven Zustandes von Zustand B dargestellt mit einer doppellogarithmischen Achsenskalierung. Die Gerade (blau) ist eine Anpassung an das Potenzgesetz $P(t_{\text{an}}) = t^{-m_{\text{an}}}$ mit $m_{\text{an}} = 1,37$ ($\sigma = 0,18$).

Hauptlinie im Zustand B um die Emission des negativen Trions X^- handelt. Eine äquivalente statistische Auswertung des “regulären” optisch aktiven Zustandes (Zustand A) ergibt mit $m_{\text{an}} = 0,72$ ($\sigma = 0,14$), wie erwartet, einen nicht durch die Theorie erklärbaren Wert, aufgrund der nicht konstanten Anregungsleistung (siehe auch Abbildung A.1 im Anhang).

Neben Shimizu et al. [Shimizu2002] konnten auch Louyer et. al. [Louyer2010] ein zu dem in dieser Arbeit vergleichbares Springen der Emissionslinie zwischen zwei diskreten Zuständen an einzelnen CdSe-Nanopartikeln beobachten. Die untersuchten CdSe-Nanopartikel befanden sich dabei auf einem Quarzglas-Substrat. Trotz eines extrem aufwändig konstruierten Messaufbaus konnten Sie, bei einer Proben-temperatur von $T = 2\text{ K}$, aus einer Auswahl von mehreren Hundert einzelnen CdSe-Nanopartikeln nur 17 Partikel finden, die dieses Verhalten zufällig zeigten.

Die von ihnen bestimmte Rotverschiebung liegt in einem Bereich von $\Delta E = 15,5$ bis $18,5$ meV. Die hier bestimmte Energiedifferenz deckt sich wiederum gut mit der theoretisch von Califano et al. [Califano2007] berechneten Verschiebungsenergie. Wie allerdings anhand der Veröffentlichung von Louyer et. al. [Louyer2010] zu sehen ist, scheint bei der Spektroskopie von geladenen CdSe-Nanopartikeln der Substrattyp auf dem die CdSe-Nanopartikel deponiert wurden eine entscheidende Rolle zu spielen. Auch allgemein wird beobachtet, dass ein Metall (Gold, Silber und Aluminium) in der Nähe von Nanopartikeln deren Lumineszenz gravierend beeinflusst [Gueroui2004, Kulakovich2005, Song2005, Okamoto2006, Ray2006, Fu2007]. Dabei sind beide Extreme beobachtbar. Haben die Nanopartikel einen direkten Kontakt mit dem Metall, so ist zumeist eine Löschung (engl. *quench*) der Photolumineszenz zu beobachten [Matsuda2008].

Unter bestimmten Bedingungen hingegen kommt es zu einer deutlichen Verstärkung der Lumineszenz. Hierzu zählen insbesondere nanostrukturierte Metalloberflächen. In Abbildung 4.16 wird der Einfluss des Substrattyps auf die Photolumineszenz-

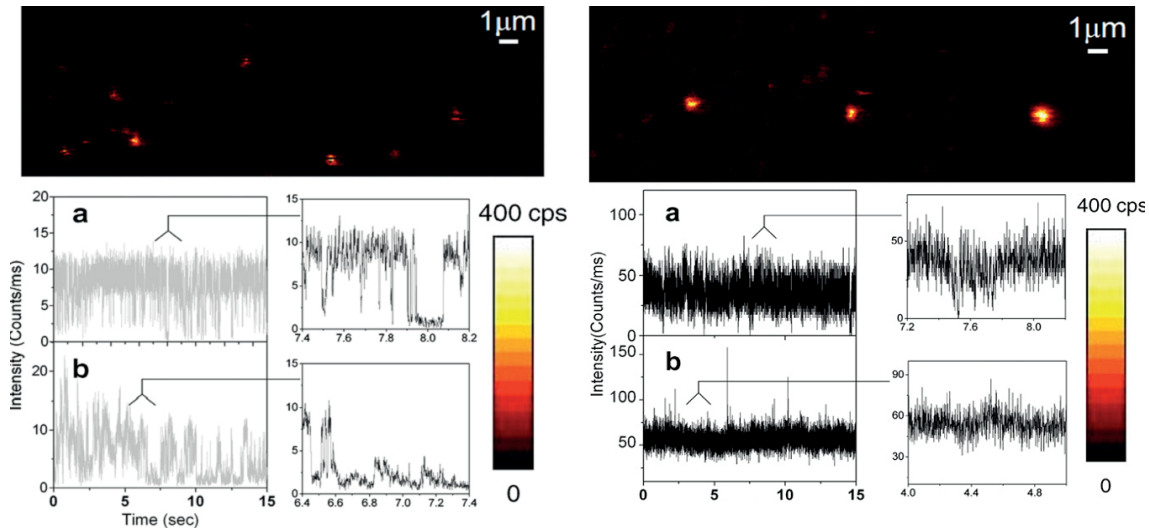


Abb. 4.16: Links: Photolumineszenzabbildung von einzelnen CdSe-Nanopartikeln auf Quarzglas. Rechts: Photolumineszenzabbildung von einzelnen CdSe-Nanopartikeln auf einem SIF-Substrat. a und b zeigen repräsentativ jeweils in einer Zeitreihe den Verlauf der Photolumineszenz [Fu2007]

effizienz von einzelnen CdSe-Nanopartikeln verglichen [Fu2007]. In der linken Abbildung ist die Photolumineszenz von einzelnen CdSe-Nanopartikeln auf einem Quarzglas-Substrat gezeigt. Die beiden Abbildungen darunter (a und b) zeigen in einer Zeitreihe den Verlauf der Photolumineszenzintensität. Die auf einem Quarzglas-Substrat deponierten CdSe-Nanopartikel zeigen nach Abschnitt 2.3 ein typisches Verhalten für blinkende Nanopartikel.

Rechts in Abbildung 4.16 wurden die CdSe-Nanopartikel hingegen auf einem SIF-Substrat (Silver Island Film) deponiert. Trotz ähnlicher Messbedingungen ist hier eine deutlich gesteigerte Photolumineszenzintensität zu beobachten. Gleichzeitig hat sich hier auch das Blinkverhalten der CdSe-Nanopartikel deutlich geändert. In den beiden unteren rechten Abbildungen ist zu erkennen, dass das Blinken so gut wie vollständig unterdrückt wird.

Da hier allerdings die integrale Gesamtintensität ausgewertet wurde, muss man bei der Betrachtung des Blinkverhaltens vorsichtig sein. Wie durch die vorangehenden Betrachtungen bekannt ist, addieren sich die Emissionslinien im Zustand A und B so, dass es bei der Analyse der Gesamtemission den Anschein erweckt, als ob sich das Nanopartikel durchweg im optisch aktiven Zustand befindet. Nur eine energieaufgelöste und nach Zustand A und B unterteilte Untersuchung der Emission könnte in diesem Fall einen genaueren Aufschluss geben.

Die durch eine Metalloberfläche hervorgerufene verstärkende Wirkung auf die Lumineszenz ist besser aus der biologischen und medizinischen Lichtmikroskopie bekannt und wird dort sogar bei der “Surface Plasmon Mediated Fluorescence Microscopy” (SPMFM) gezielt eingesetzt [Nikon].

Fällt Licht auf eine Metalloberfläche ist es über eine Anregung von Defekten, Kanten bzw. an gezielt hergestellten Nanostrukturen möglich resonante kollektive Schwingungen von freien Leitungselektronen zu erzeugen. Die dann an der Oberfläche eines Metalls auftretenden evaneszenten Wellen werden als Oberflächenplasmonen bezeichnet. Eine direkte Anregung von Oberflächenplasmonen bei einer senkrechten Beleuchtung einer glatten Metalloberfläche ist nicht möglich, da ihre Phasengeschwindigkeit geringer ist als die Lichtgeschwindigkeit.

Oberflächenplasmonen erzeugen ein optisches Nahfeld oberhalb der Metalloberfläche (evaneszentes Feld). Das optische Nahfeld hat etwa eine Reichweite von $< \lambda/2$ senkrecht zur Metalloberfläche und fällt dabei mit R^{-3} ab [Aussenegg2006]. Da die CdSe-Nanopartikel sich in einer etwa $d \approx 20$ nm dicken PMMA-Matrix

befinden, liegt der mittlere Abstand der CdSe-Nanopartikel also exakt im Bereich des intensiven Nahfeldes. Folglich berühren die CdSe-Nanopartikel nicht direkt die Metalloberfläche, sodass es zu einer möglichen Auslöschung der Photolumineszenz kommt.

Stimmen die Plasmonenresonanz und die Emissionsfrequenz des CdSe-Nanopartikels überein, so führt das zu einer starken elektromagnetischen Kopplung beider Systeme. Die optische Anregung des CdSe-Nanopartikels wird also auch unmittelbar auf das Plasmon übertragen. Die laterale Ausdehnung des Oberflächenplasmons (Propagationslänge) vergrößert dabei die Fläche mit der das CdSe-Nanopartikel in das optische Fernfeld abstrahlen kann. Das elektrodynamische Optimum beträgt dabei $d = \lambda/2$.

Parallel dazu ist eine deutliche Änderung der Lebensdauer des optisch angeregten Zustandes des CdSe-Nanopartikels zu beobachten. Die optische Lebensdauer des Exzitons beträgt unter normalen Bedingungen $\tau_r \sim 10 - 100$ ns [Klimov2000] und verschiebt sich durch die Einwirkung eines Metalls in der Nähe des CdSe-Nanopartikels hin zu $\tau_r \sim 0,5 - 2$ ns [Masuo2009]. Die elektromagnetische Kopplung des CdSe-Nanopartikels an das Oberflächenplasmon bewirkt somit eine deutliche Steigerung der abgegebenen Photolumineszenzintensität. Okamoto et al. und Song et al. konnten zum Beispiel eine Steigerung der Photolumineszenzintensität von CdSe-Nanopartikeln um den Faktor 20 bis 50 beobachten [Okamoto2006, Song2005].

Wie im vorangehenden Text beschrieben hängt die Geschwindigkeit und das Ausmaß einer photochemischen Schädigung der CdSe-Nanopartikel auch davon ab, wie oft und vor allen Dingen, wie lange sich das Nanopartikel in einem optisch angeregten Zustand befindet. Die elektromagnetische Kopplung des CdSe-Nanopartikels an das Oberflächenplasmon und die damit verbundenen Reduktion der Lebensdauer des optisch angeregten Zustandes des CdSe-Nanopartikels bewirkt somit auch, dass die Langzeitstabilität eines Partikels deutlich gesteigert wird, und so erst 14 Stunden Messungen, wie sie hier durchgeführt wurden, möglich sind.

Es ist anzunehmen, dass nicht nur der optische Übergang des Exzitons X von der Kopplung an das Oberflächenplasmon profitiert. Auch der optische Übergang des Trions X^* sollte die Kopplung an das Oberflächenplasmon spüren. Wie im Abschnitt 2.3 bereits beschrieben steht der optische Übergang des Trions X^* in Konkurrenz mit eigentlich viel schnelleren nichtstrahlenden Auger-Prozessen, die

dafür sorgen, dass dieser Zustand in der Regel nur sehr schwer zu beobachten ist (siehe auch Louyer et. al. [Louyer2010]) und als optisch inaktiver Zustand eines blinkenden Nanopartikels bezeichnet wird.

Bei der in dieser Arbeit untersuchten Probe profitiert allerdings der trionische Zustand B (negatives Trion X^-) noch stärker als erwartet von der Kopplung an das Oberflächenplasmon. Dieses ist deutlich in Abbildung 4.11B zu beobachten. In dieser Abbildung ist für das in Abbildung 4.11A gezeigte Wellenlängenintervall die spektrale Gesamtintensität über die Zeit in einer Zeitreihe dargestellt. Aus Abbildung 4.11B ist zu entnehmen, dass immer dann, wenn sich das CdSe-Nanopartikel in dem trionischen Zustand B befindet, die Gesamtintensität des Systems um einen Faktor von bis zu 2 gegenüber dem exzitonischen Zustand A sprunghaft erhöht ist. Da Shimizu et al. [Shimizu2002] zu den Intensitätsverhältnissen zwischen den beiden Zuständen keine Angaben gemacht haben, kann hier leider kein Vergleich gezogen werden. Louyer et. al. [Louyer2010] geben dagegen einen Faktor von maximal 1:1 gegenüber dem exzitonischen Zustand an. Weitere und präzisere Aussagen können nur durch eine gezielte spektral aufgelöste Lebensdauerbestimmung des trionischen Zustandes erzielt werden.

Abschließend sollen hier noch kurz die Arbeiten von Shen et al. [Shen2007] und Fernée et al. [Fernée2010] erwähnt werden. In beiden Veröffentlichungen wurde ein Springen einer Emissionslinie zwischen zwei diskreten Zuständen gefunden. Im Unterschied zu der in dieser Arbeit bzw. in den Veröffentlichungen von Shimizu et al. und Louyer et. al. bestimmten Energiedifferenz beträgt sie hier nur maximal $\Delta E = 5 \text{ meV}$. Durch die zur Zeit aktuelle Theorie von Califano et al. [Califano2007] kann diese Energiedifferenz nicht hinreichend erklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

5 Optische Charakterisierung von dotierten GaAs-Nanodrähten

Der III–V Halbleiter Gallium-Arsenid ist seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung und ist ein wichtiger Halbleiter für optische Anwendungen, wie (IR) LEDs und Halbleiterlaser. Die übliche Herangehensweise bei der Fertigung von mikroelektronischen Bauteilen ist die Strukturierung mittels lithographischer Verfahren. Durch die stetige Miniaturisierung werden der Herstellungsaufwand und somit die Fertigungskosten immer größer. Ein neues Fertigungskonzept ist die so genannte “bottom-up”-Technik. Hierbei werden die physikalisch-chemischen Prinzipien der molekularen/atomaren Selbstassemblierung und Selbstorganisation ausgenutzt [Bohr2002]. Ein Beispiel für ein selbstorganisiertes optoelektronisches Bauteil sind die so genannten Nanodrähte [Gudiksen2002, Minot2007, Borgstroem2008, Tomioka2010]. Besonders vielversprechend ist es, einen Nanodrahtverbund als Lichtemitter einzusetzen. Gegenüber herkömmlichen LEDs haben Nanodrähte eine deutlich größere Oberfläche und zeigen Wellenleitereigenschaften, wodurch die Lichtauskoppelung effizienter ist [Kim2004].

Die in diesem Kapitel untersuchten Nanodrähte wurden vom Zentrum für Halbleitertechnik und Optoelektronik [ZHO] gewachsen. Das ZHO ist mit einem Teilprojekt im Sonderforschungsbereich 445 (Nanopartikel aus der Gasphase) vertreten, wodurch die Zusammenarbeit zustande kam. Die hier diskutierten Ergebnisse wurden auch in der Zeitschrift “Nanotechnology” veröffentlicht [Lysov2011].

5.1 Herstellung von dotierten GaAs-Nanodrähten

Für die in diesem Kapitel gezeigten Messungen wurden vom Zentrum für Halbleitertechnik und Optoelektronik Nanodrähte mit p- bzw. n-Dotierung und pn-Übergang hergestellt. Da die Herstellung selbst nicht Gegenstand dieser Arbeit

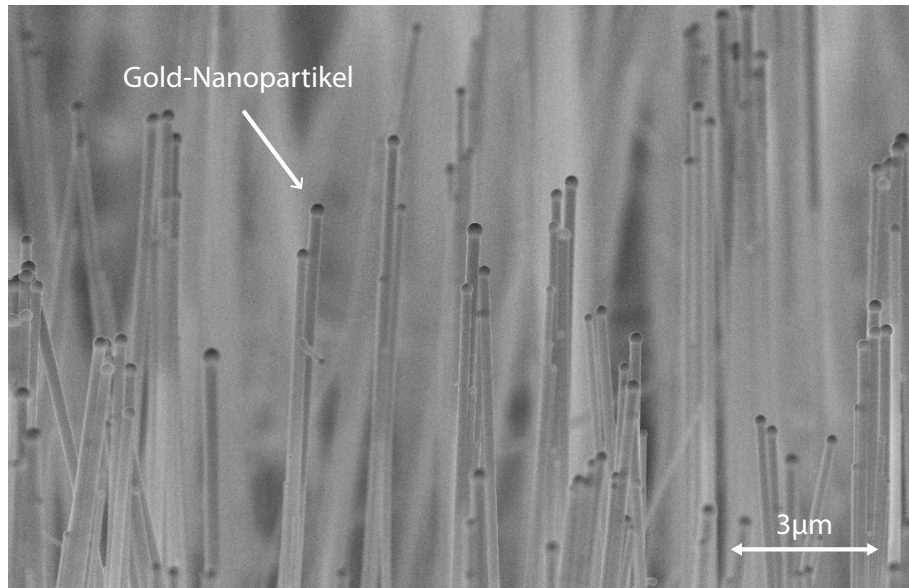


Abb. 5.1: REM-Aufnahme von Nanodrähten mit pn-Übergang. Das Gold-Nanopartikel an der Spitze der Drähte ist gut zu erkennen [Regolin2010].

war, wird hier nur kurz auf die Herstellung der Nanodrähte eingegangen. Die Galliumarsenid-Nanodrähte wurden mit Niederdruck ($P = 50$ mbar) metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE¹) nach der VLS-Methode (Vapor-Liquid-Solid) hergestellt [Velling2000, Khorenko2004]. Als Kristallisationskeim dienen monodisperse Gold-Nanopartikel, die aus einer 2-Propanol Lösung auf ein GaAs-Substrat aufgebracht werden (siehe auch Abbildung 5.1).

In einem ersten Schritt werden die Gold-Nanopartikel auf der Substratoberfläche unter Zugabe von Tertiarybutylarsen (TBAs) bei einer Temperatur von $T = 600^\circ\text{C}$ für 5 Minuten angelassen. Das Wachstum des intrinsischen Fußes wird durch Zugabe von Trimethylgallium (TMGa) bei einer Temperatur von $T = 450^\circ\text{C}$ gestartet [Joyce2007].

Zum Wachstum eines p-dotierten Nanodrahtes wird nun nach etwa 3 Minuten Diethylzink (DEZn) bei einer Temperatur von $T = 400^\circ\text{C}$ beigemischt. Für eine n-Dotierung wird dementsprechend Tetraethylzinn (TESn) beigemischt. Zur Erzeugung eines pn-Übergangs in einem Nanodraht wird ohne eine Wachstumsun-

¹Metal Organic Vapor Phase Epitaxy

terbrechung zwischen den beiden Precursern gewechselt. Genauere Wachstumsparameter, wie etwa der Volumenstrom der Precursergase, wodurch die Ladungsträgerkonzentration bestimmt wird [Gutsche2009, Gutsche2010], sowie weitere Details, können den folgenden Veröffentlichungen entnommen werden [Regolin2010, Lysov2011].

Die Nanodrähte werden unter Zuhilfenahme einer Skalpellklinge von dem Substrat abgelöst und in 2-Propanol dispergiert. Zur weiteren Charakterisierung werden die Nanodrähte aus der Dispersion auf ein Siliziumsubstrat aufgebracht.

5.2 Photolumineszenz an GaAs-Nanodrähten

5.2.1 p-dotierter Nanodraht

Abbildung 5.2 zeigt die Photolumineszenz ($T = 6$ K) an drei Positionen eines $4\text{ }\mu\text{m}$ langen p-dotierten (Zink) GaAs Nanodrahtes mit einem Durchmesser von 125 nm . Die entsprechenden Positionen sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Abbildung 5.3 zeigt die Energie des Emissionsmaximums und das Profil des Spektrums in Form der Halbwertsbreite bei einer Proben temperatur von $T = 6$ K. Für die Messung wurde dazu der Nanodraht mit dem Laser der Länge nach abgerastert.

An Position 3 zeigt das Spektrum zwei Maxima. Das intensivere Maximum liegt bei einer Energie von $E = 1,519\text{ eV}$. Diese Energie stimmt mit der Energie freier Exzitonen von GaAs überein. Die Halbwertsbreite ist allerdings deutlich größer als die von Volumen-GaAs ($\text{HWB} < 5\text{ meV}$ bei $T = 5\text{ K}$). Dieser Effekt rührt zu einem großen Teil durch Goldverunreinigungen, aber auch Störungen an der Nanodrahtoberfläche, sowie kristallinen Spannungen im Fuß des Nanodrahtes her. Das zweite Maximum bei $E = 1,493\text{ eV}$ deutet bereits auf eine p-Dotierung dieses Bereichs hin.

Wird der Laser weiter zur Spitze des Nanodrahtes hin positioniert, nimmt der p-Charakter im Spektrum immer weiter zu. Das Maximum der Emission verschiebt sich von $E = 1,495\text{ eV}$ nach $E = 1,489\text{ eV}$. Gleichzeitig wird die Halbwertsbreite der Emissionslinie immer größer. Da beim Wachstum des Nanodrahtes neues Material immer von der Spitze des Drahtes aus eingebaut wird, kann dieses Verhalten

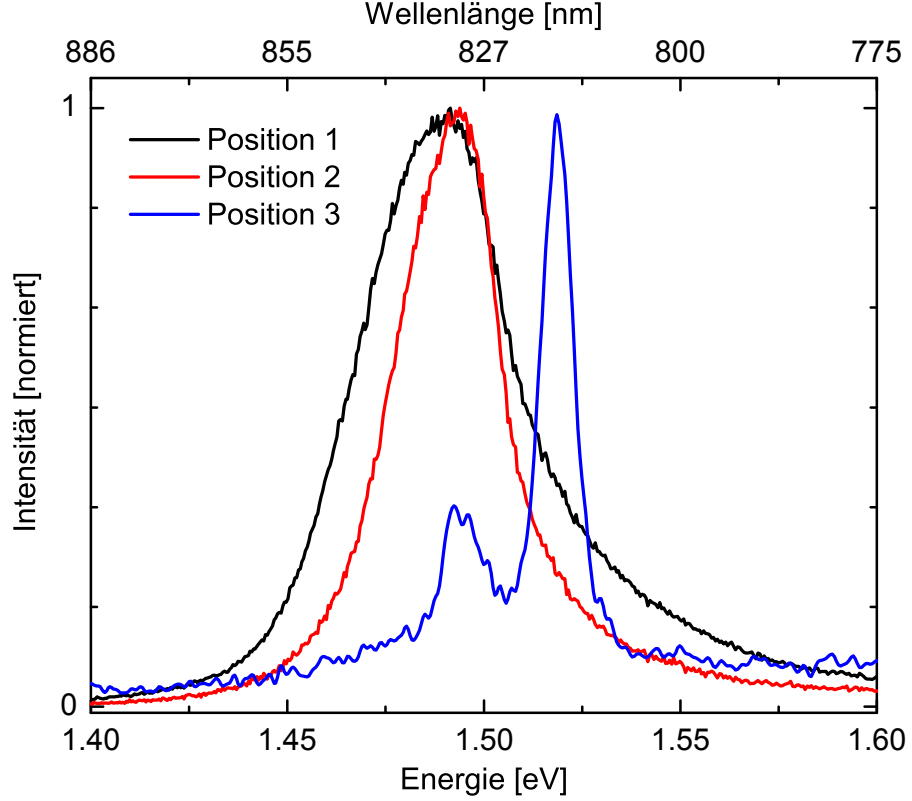


Abb. 5.2: Photolumineszenz ($T = 6\text{ K}$, $\varrho_{\text{Laser}} = 8 \times 10^4\text{ W/cm}^2$) eines mit Zink p-dotierten GaAs-Nanodrahtes, gemessen an drei verschiedenen Stellen. Die Positionen sind in Abbildung 5.3 markiert.

durch einen Gradienten der entarteten p-Dotierung entlang des Nanodrahtes erklärt werden. Ein vergleichbares Verhalten der Photolumineszenz haben Borghs und Chen [Borghs1989, Chen1994] bei erhöhter entarteter p-Dotierung mit Zink an Volumen-GaAs beobachtet.

Bei einem stark p-dotierten Halbleiter spalten sich die Akzeptorzustände oberhalb der Valenzbandkante aufgrund der Pauliregel zu einem Akzeptorband auf. Die zur Spitze des Nanodrahtes immer größer werdende Dotierstoffkonzentration führt somit zu einer Verbreiterung des Akzeptorbandes und erklärt die spektrale Verbreiterung der Photolumineszenz. Da diese Akzeptorbandverbreiterung in Richtung der Leitungsbandkante stärker ausfällt, führt dieses auch zu einer Ver-

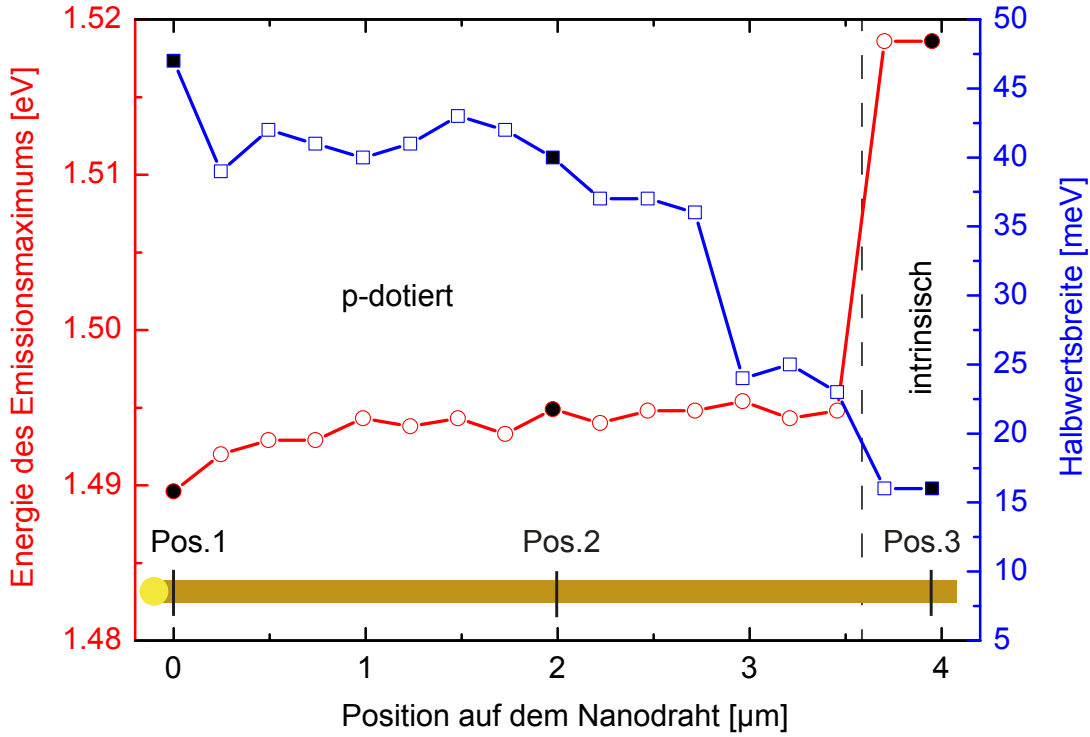


Abb. 5.3: Energie des Emissionsmaximums und die Halbwertsbreite des Spektrums, dargestellt über den Ort auf dem p-dotierten GaAs-Nanodraht ($T = 6 \text{ K}$, $\rho_{\text{Laser}} = 8 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$).

schiebung der Emissionsenergie hin zu kleineren Energien. Diese Vermutung wird zusätzlich noch dadurch gestärkt, dass die beobachtete Gesamtverschiebung der Emission vom intrinsischen Fuß des Nanodrahtes bis hin zur Spitze, nahezu mit der Bindungsenergie des Akzeptormaterials übereinstimmt ($E_{\text{A, Zink}} = 24 \text{ meV}$).

5.2.2 n-dotierter Nanodraht

Die Photolumineszenz ($T = 9 \text{ K}$) eines 120nm dicken und $14 \mu\text{m}$ langen, durch Zinn n-dotierten, Nanodrahtes ist in Abbildung 5.4 für drei verschiedene Positionen auf dem Draht dargestellt. Die entsprechenden Positionen sind in Abbildung 5.5 markiert. Auch bei der hier gezeigten Messung wurde der Nanodraht mit dem Laser entlang der Wachstumsrichtung abgerastert.

An Position 3 zeigt die Photolumineszenz des Nanodrahtes, mit einer Energie des

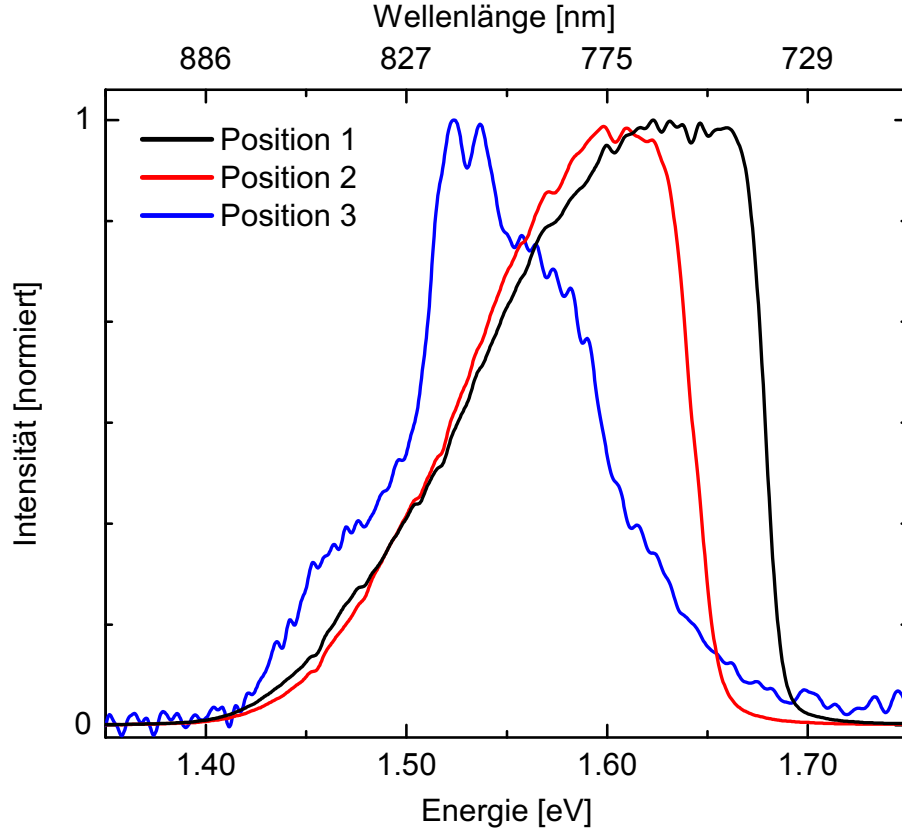


Abb. 5.4: Photolumineszenz ($T = 9 \text{ K}$, $\varrho_{\text{Laser}} = 4 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$) eines mit Zinn n-dotierten Nanodrahtes, gemessen an drei verschiedenen Stellen. Die Positionen sind in Abbildung 5.5 markiert.

Emissionsmaximums von $E = 1,519 \text{ eV}$, eine Übereinstimmung mit der Energie freier Exzitonen von Volumen-GaAs bei dieser Temperatur. Diese Emission wird überlagert von einer Emission bei $E = 1,557 \text{ eV}$ und deutet bereits auf eine n-Dotierung der Region um Position 3 hin.

Wird der fokussierte Laserpunkt, der den Nanodraht zur Photolumineszenz anregt, weiter in Richtung Nanodrahtspitze positioniert, verschiebt sich die Energie des jeweiligen Emissionsmaximums in Richtung größerer Energien, was beispielsweise bei Position 2 und 1 zu sehen ist. Zusätzlich ist eine deutliche Verbreiterung des Spektrums zu beobachten (siehe Abbildung 5.5).

Die beobachtete Verschiebung der Photolumineszenzenergie zu höheren Energien, kann durch eine Verschiebung des Fermi-niveaus erklärt werden und wird als

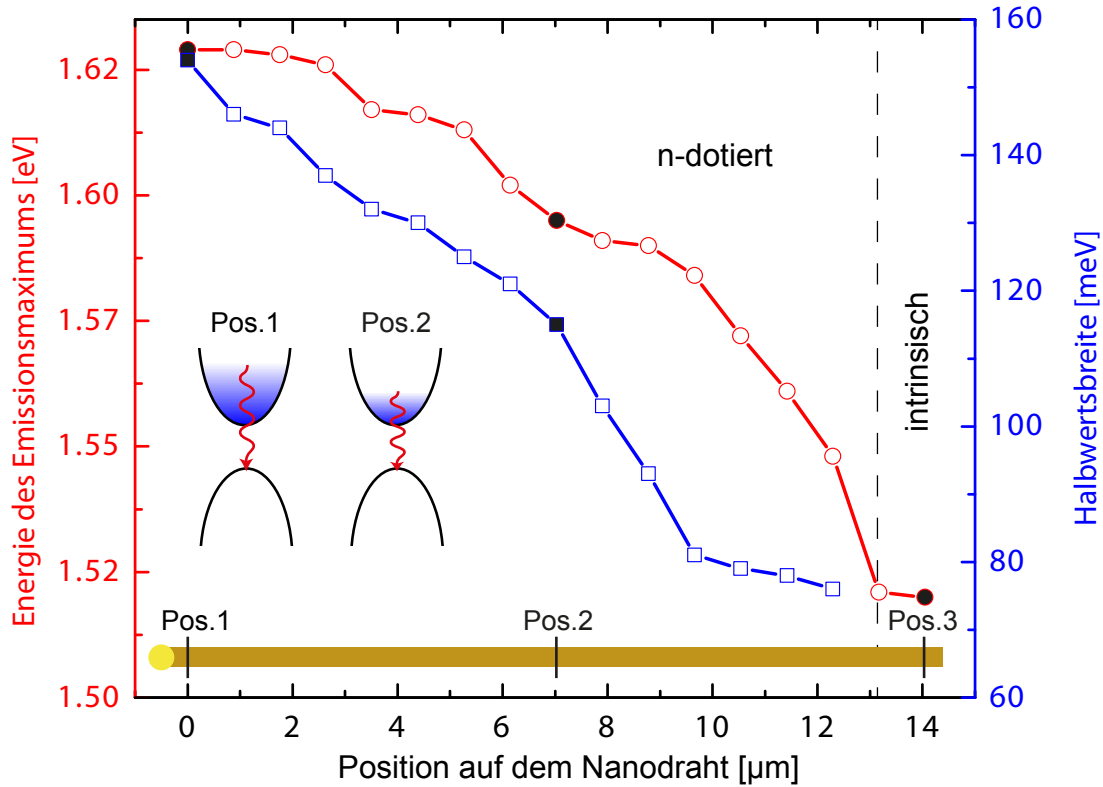


Abb. 5.5: Energie des Emissionsmaximums und die Halbwertsbreite des Spektrums, dargestellt über den Ort auf dem n-dotierten Nanodraht ($T = 9 \text{ K}$, $\varrho_{\text{Laser}} = 4 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$).

Burstein-Moss-Verschiebung bezeichnet [Pankove1971, Borghs1989]. Bei stark n-dotiertem GaAs befindet sich das Fermi-niveau innerhalb des Leitungsbandes. In Richtung der Nanodrahtspitze steigt die Dotierstoffkonzentration an und somit steigt auch die Ladungsträgerkonzentration. Das Leitungsband wird immer stärker von Elektronen besetzt. Daraus resultiert eine Verschiebung des Fermi-niveaus. Da die Zustandsdichte im Leitungsband um Größenordnungen geringer ist, als im Valenzband, unterbindet die Burstein-Moss-Verschiebung zusätzlich eine Verkleinerung der optischen Bandlücke (Rekombinationsenergie) wie sie bei den p-dotierten Nanodrähten beobachtet wurde.

Für die Asymmetrie der in Abbildung 5.4 an Position 2 und 1 beispielhaft gezeigten Spektren sind zwei unterschiedliche Prozesse verantwortlich. Auf der niederenergetischen Seite ergibt sich der Verlauf aus einer Vermischung der Zustände unterhalb

der Quasi-Fermienergie. Da diese durch die gleiche Photonenenergie verknüpft sind, führt das zu der beobachteten geringen Steigung des Graphen in diesem Bereich. Der starke Einbruch der Emission auf der höherenergetischen Flanke des Spektrums liegt bei einer Energie, die dem Abstand der Quasi-Fermienergie zwischen Elektron und Loch entspricht (siehe auch die Einsetzgrafik in Abbildung 5.5).

Über diese Fermienergie lässt sich, durch ein einfaches Modell, nun die Ladungsträgerkonzentration entlang der Wachstumsrichtung des Nanodrahtes abschätzen. Bei 50% der Maximalintensität kann an der höherenergetischen Flanke des jeweiligen Spektrums (siehe auch Abbildung 5.4) die Fermienergie direkt abgelesen werden (siehe auch die Einsetzgrafik in Abbildung 5.6).

Für den undotierten intrinsischen Fuß des Nanodrahtes kann die Fermienergie aufgrund des hier vorgefundenen Kurvenverlaufs jedoch nicht so einfach aus dem jeweiligen Spektrum entnommen werden (siehe auch Abbildung 5.4 Pos. 3) und muss daher definiert werden. Bei einer Proben temperatur von $T = 9\text{ K}$ liegt in GaAs

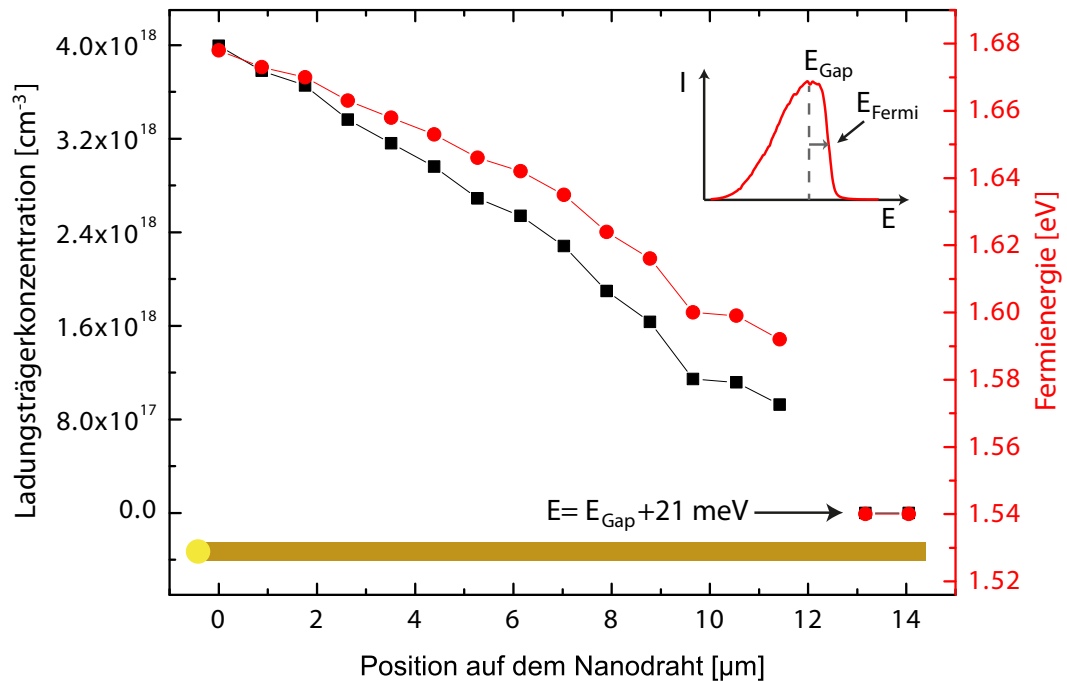


Abb. 5.6: Fermienergie und Ladungsträgerkonzentration, dargestellt über den Ort auf dem n-dotierten Nanodraht.

die Energie freier Exzitonen bei $E_{\text{Gap}} = 1,519 \text{ eV}$. Bei den Spektren in der Region um Position 3 (siehe auch Abbildung 5.4 und 5.5) wurde nun dieser Wert eingetragen und bei 50% der Maximalintensität der Photolumineszenz die Energiedifferenz ($\Delta E = 0,21 \text{ eV}$) zu der höherenergetischen Flanke des Spektrums bestimmt. Die Energie freier Exzitonen addiert mit der so bestimmten Energiedifferenz wird nun als Fermienergie für den undotierten intrinsischen Fuß des Nanodrahtes definiert ($E_{\text{int.}} = 1,54 \text{ eV}$).

Werden nun alle weiteren Fermienergien des Nanodrahtes auf diesen Wert normiert, so ergibt sich die reine Energieverschiebung $\Delta E_{\text{Fermi}}(x)$ in Abhängigkeit von dem Ort auf dem Nanodraht. Über folgende Gleichung [Kittel1999]:

$$n(x) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m \Delta E_{\text{Fermi}}(x)}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.1)$$

kann nun die Verteilung der Ladungsträgerkonzentration auf dem Nanodraht abgeschätzt werden. In Abbildung 5.6 ist die so bestimmte Fermienergie und die entsprechende Ladungsträgerkonzentration, über den Ort auf dem n-dotierten Nanodraht dargestellt. Die optisch an diesem n-dotierten Nanodraht bestimmte Ladungsträgerkonzentration zwischen $8,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $4,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ stimmt gut mit den Ergebnissen überein, die über elektrische Transportuntersuchungen an vergleichbaren GaAs-Nanodrähten gefunden wurden [Gutsche2009, Regolin2010, Gutsche2010]. An dem Verlauf der Ladungsträgerkonzentration ist darüber hinaus gut zu erkennen, dass, wie vermutet, die Dotierstoffmenge zur Spitze des Nanodrahtes relativ konstant zunimmt.

5.2.3 Nanodraht mit pn-Übergang

Mit den aus Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2 gewonnenen Erkenntnissen lässt sich nun die Photolumineszenz eines Nanodrahtes mit pn-Übergang beurteilen. Gerade hier ist die Charakterisierung mittels Photolumineszenz eine gute Möglichkeit, die Schärfe des pn-Übergangs zu bestimmen und somit eine große Hilfestellung bei der Einstellung der korrekten Prozessparameter für das Nanodrahtwachstum.

Abbildung 5.7 zeigt die Photolumineszenz ($T = 9 \text{ K}$) eines 150 nm dicken und $28 \mu\text{m}$ langen Nanodrahtes mit pn-Übergang, dotiert mit Zink als Akzeptormaterial und Zinn als Donatormaterial, für vier charakteristische Positionen auf dem

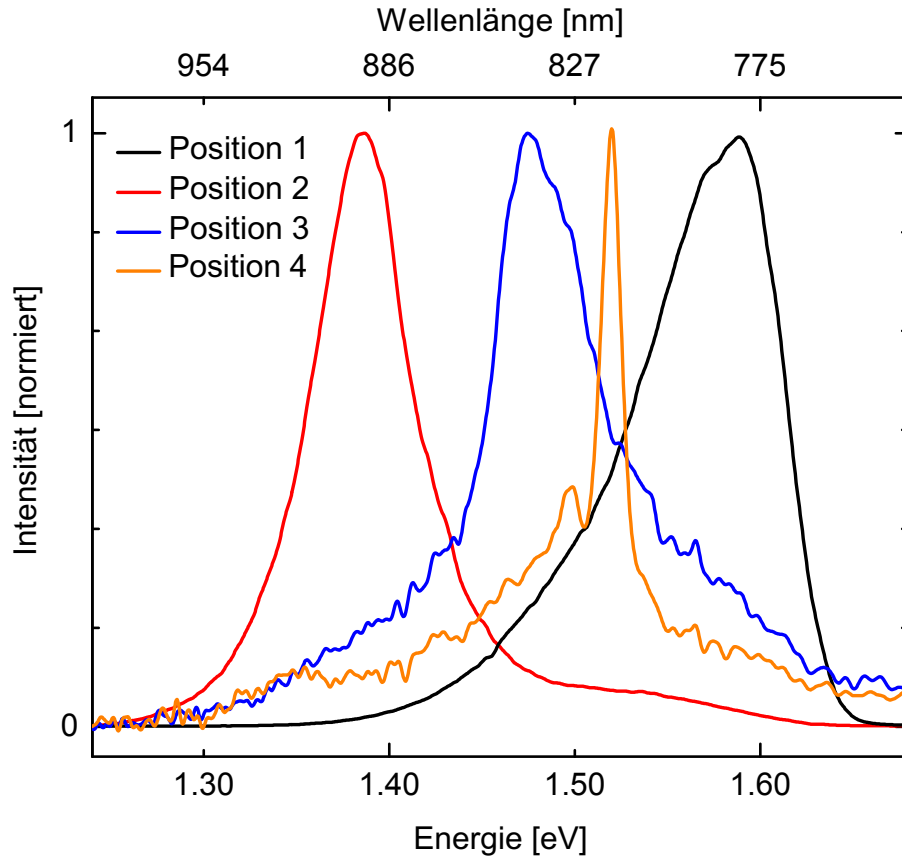


Abb. 5.7: Photolumineszenz ($T = 9\text{ K}$, $\varrho_{\text{Laser}} = 8 \times 10^4\text{ W/cm}^2$) eines Nanodrahtes mit pn-Übergang, gemessen an vier verschiedenen Stellen. Die Positionen sind in Abbildung 5.8 markiert.

Draht. Die entsprechenden Positionen sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

Position 4, der intrinsische Fuß des Nanodrahtes, zeigt die typische Emission freier Exzitonen von GaAs bei einer Energie von $E = 1,519\text{ eV}$.

Oberhalb von Position 4 in Richtung Position 3, zeigt der Nanodraht ein aus Abschnitt 5.2.1 bereits bekanntes Verhalten für eine p-Dotierung. Die Energie des Emissionsmaximums verschiebt sich in den Bereich von $E = 1,47\text{ eV}$ bis $E = 1,49\text{ eV}$.

Im Bereich der Spitze, bei Position 1, zeigt der Nanodraht ein aus Abschnitt 5.2.2 wiederum bereits bekanntes Verhalten für eine n-Dotierung, mit einer Energie des Emissionsmaximums von $E = 1,48\text{ eV}$ bis $E = 1,58\text{ eV}$.

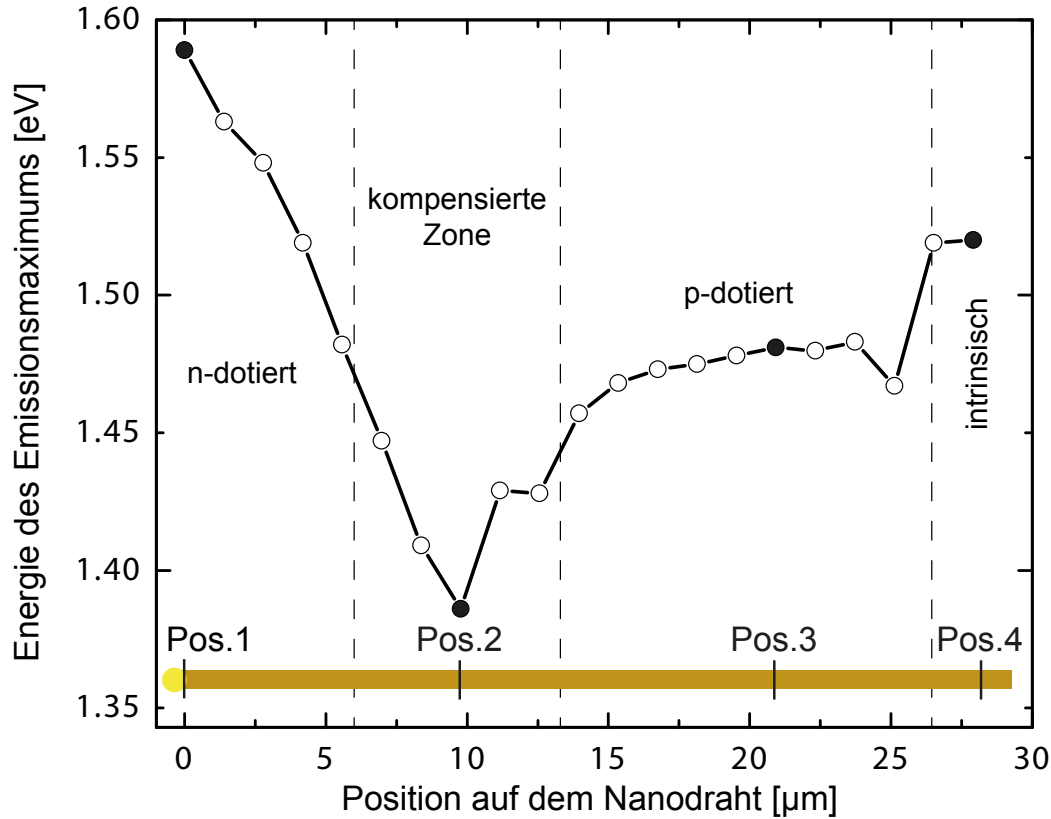


Abb. 5.8: Energie des Emissionsmaximums des Spektrums eines Nanodrahtes mit pn-Übergang, dargestellt über den Ort auf dem Nanodraht ($T = 9 \text{ K}$, $\varrho_{\text{Laser}} = 8 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$).

Im Bereich um Position 2 zeigt der Nanodraht eine Emission bei einer Energie von $E = 1,38 \text{ eV}$ bis $E = 1,48 \text{ eV}$, die allerdings weder einer p- noch einer n-Dotierung zuzuschreiben ist. Laut M.I. Nathan und T.N. Morgen [Nathan1966] sind diese Emissionsenergien charakteristisch für kompensiertes GaAs.

Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, wurde dieser Typ von Nanodraht ohne Unterbrechung des Wachstums gewachsen. Das Goldnanopartikel an der Spitze des Nanodrahtes beinhaltet auch nach dem Wechsel auf den n-Typ Precursor (TESn) noch Restanteile von Zink, sodass eine Region in der beide Dotierstoffe anwesend sind, möglich ist und sich eine kompensierte Zone bilden kann. Man spricht hier vom “Memoryeffekt” des Kristallisationskeims.

Die optischen Übergänge in einer kompensierten Zone für Volumen GaAs be-

schreibt J.I. Pankove [Pankove1971] durch tunnel-unterstützte Übergänge zwischen räumlich getrennten entarteten Donator- und Akzeptorniveaus. Dieser Übergänge zeichnen sich durch eine geringere Energie als die Bandlücke aus.

5.3 Elektrolumineszenz von GaAs-Nanodrähten

5.3.1 Elektrolumineszenz eines einzelnen GaAs-Nanodrahtes

Für die Durchführung von Elektrolumineszenzmessungen wurde ein Nanodraht mit pn-Übergang, mit Hilfe von Elektronenstrahlolithografie, kontaktiert (siehe Abbildung 5.9). Der Nanodraht, mit einem Durchmesser von 200 nm und einer Länge von $28\text{ }\mu\text{m}$, zeigt eine IV-Kennlinie, wie sie für eine pn-Diode typisch ist. Der Nanodraht hat eine Diffusionsspannung von $U = 1,3\text{ V}$. In Durchlassspannung,

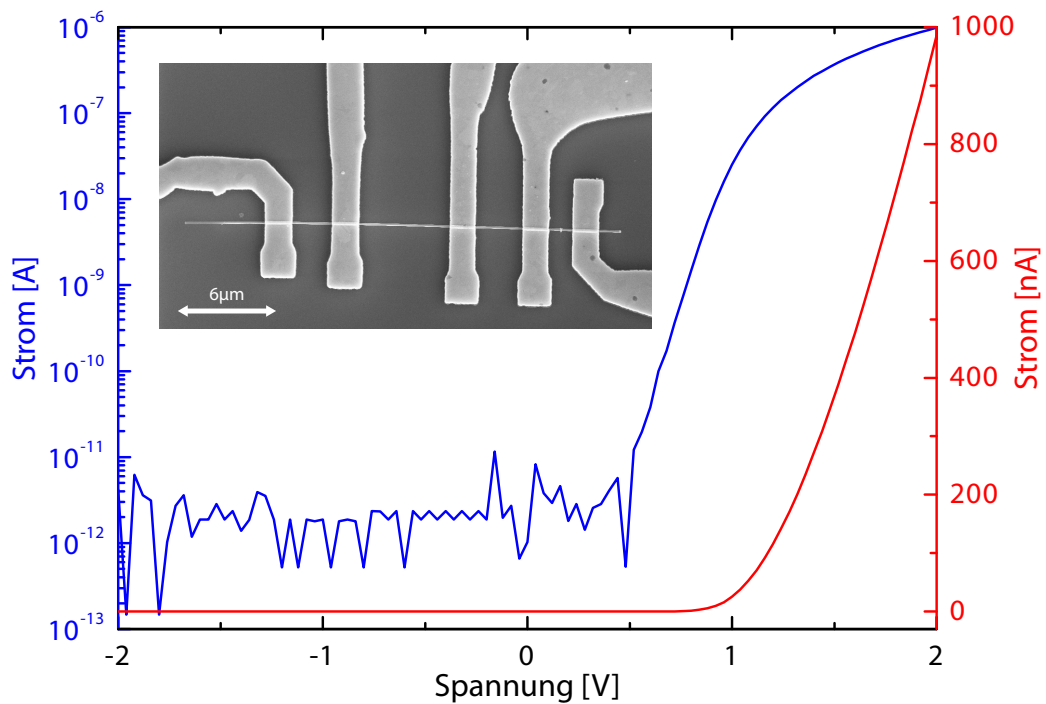


Abb. 5.9: IV-Kennlinie eines Nanodrahtes und REM-Aufnahme eines Nanodrahtes mit elektrischer Kontaktierung [Lysov2011].

die größer als $k_B T/q$ ist, ergibt sich der Stromverlauf einer Diode aus folgendem Sachverhalt [Shockley1949]:

$$I = I_0 \exp \left(\frac{e U}{n k_B T} \right). \quad (5.2)$$

Mit einem Qualitätsfaktor von $n = 1$ ergibt sich ein idealer Kennlinienverlauf. Für den hier untersuchten Nanodraht ergibt sich ein Qualitätsfaktor von $n = 3$ im Bereich niedriger Betriebsspannungen. Dieser vergleichsweise große Qualitätsfaktor weist auf einen parasitären seriellen Widerstand in dem Nanodraht hin. Der serielle Widerstand bei $U = 1,9 \text{ V}$ beträgt $R_s = 80 \text{ k}\Omega$ und lässt sich durch die Steigung einer Ausgleichsgeraden in diesem Bereich errechnen. Durch eine Modifikation von Formel 5.2, die einen parasitären Widerstand berücksichtigt:

$$I = I_0 \exp \left(e \frac{U - R_s I}{n k_B T} \right) \quad (5.3)$$

ergibt sich ein Qualitätsfaktor von $n = 2,3$ für den Bereich niedriger Betriebsspannungen. Nach Shockley [Shockley1949] deutet dieser Qualitätsfaktor neben einem seriellen Widerstand im Nanodraht zusätzlich noch auf durch Defekte, hervorgerufene Rekombination von Minoritätsträgern im Bereich des pn-Übergangs für niedrige Ströme, hin.

Das Verhältnis der Ströme in Durchlassrichtung und Sperrrichtung von $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} > 10^6$ deutet auf eine sehr gute gleichrichtende Wirkung des Drahtes hin. Die Fläche des pn-Übergangs muss daher sehr klein sein was dafür spricht, dass sich der pn-Übergang entlang der Längsachse des Nanodrahtes gebildet hat. Radiale Komponenten, die zu einem deutlich größeren zylinderförmigen pn-Übergang (core-shell Struktur) führen würden, sind somit vernachlässigbar klein.

Für die Elektrolumineszenzmessungen wurde der Nanodraht mit konstantem Strom in Durchlassrichtung betrieben. Abbildung 5.10A zeigt die Elektrolumineszenz des Nanodrahtes bei einer Temperatur von $T = 10 \text{ K}$ für verschiedene Betriebsströme. Bei sehr niedrigen Injektionsströmen liegt die emittierte Energie bei $E = 1,32 \text{ eV}$. Für Injektionsströme bis etwa $I = 1,85 \mu\text{A}$ steigt die abgegebene Lichtintensität und die Emissionsenergie verschiebt sich auf einen Wert von $E = 1,4 \text{ eV}$ (grüne Messkurve). Die hier gemessenen Energien sind zu gering, dass sie durch Exzitonen bzw. tunnel-unterstützte Photoemission herrühren können [Pankove1962].

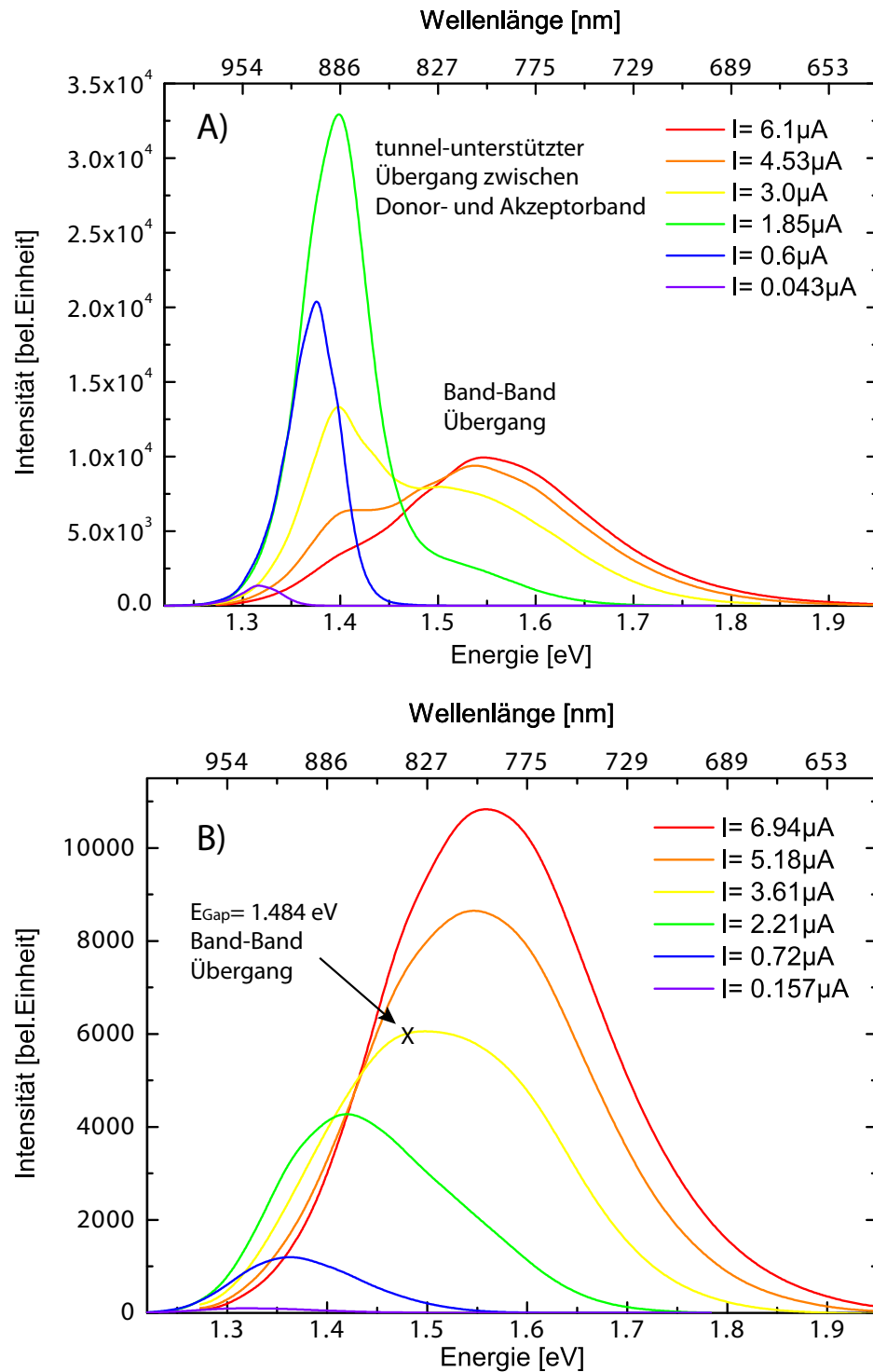


Abb. 5.10: Elektrolumineszenz bei verschiedenen Anregungsströmen eines einzelnen Nanodrahts mit pn-Übergang. A) $T = 10\text{ K}$, $E_{\text{Gap}} = 1,519\text{ eV}$ und B) $T = 150\text{ K}$, $E_{\text{Gap}} = 1,484\text{ eV}$

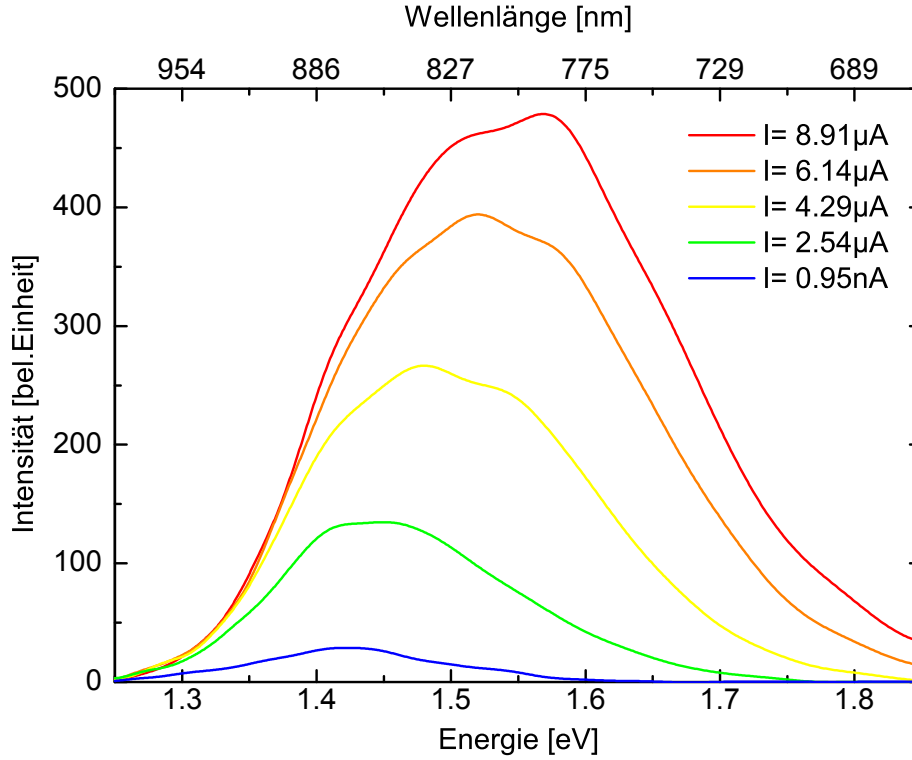


Abb. 5.11: Elektrolumineszenz bei verschiedenen Anregungsströmen eines einzelnen Nanodrahts mit pn-Übergang ($T = 300\text{ K}$, $E_{\text{Gap}} = 1,423\text{ eV}$).

Vielmehr passt die Emissionsenergie zu dem bereits in einer kompensierten Zone durch Photolumineszenzmessungen beobachteten Verhalten (siehe Abschnitt 5.2.3). Demnach entspricht die hier gemessene Emission dem tunnel-unterstützten Übergang vom Donatorband in das Akzeptorband (siehe Abbildung 5.12). Die beobachtete Verschiebung der Emissionsenergie in Richtung größerer Energien, beim Erhöhen des Injektionsstroms stärkt diese Annahme. Durch das Vergrößern des Injektionsstroms verschieben sich die Quasi-Ferminiveaus untereinander und eine Verschiebung der Emission ist zu erwarten [Casey1969].

Für noch höhere Injektionsströme flacht die Bandstruktur jedoch auch ab und ein tunnel-unterstützter Donor- Akzeptorbandübergang wird daher unwahrscheinlicher (siehe Abbildung 5.12), so dass die Elektrolumineszenz einbricht. Wie in Abbildung 5.10A zu sehen, liegt das Maximum der Emissionsenergie bei einem

Injektionsstrom von etwa $I = 4,5 \mu\text{A}$ (orange Messkurve) bei $E = 1,51 \text{ eV}$. Hier dominiert bereits der Band-Band Übergang und der tunnel-unterstützte Übergang vom Donatorband in das Akzeptorband ist hier nur noch als schwache Schulter zu erkennen.

Abbildung 5.10B zeigt die Elektrolumineszenz des Nanodrahtes bei $T = 150 \text{ K}$. Gegenüber der Messung bei $T = 10 \text{ K}$ ist hier die thermische Energie der Teilchen höher und die Streuung der freien Ladungsträger an Phononen steigt. Dieses senkt die Tunnelwahrscheinlichkeit und macht es zudem schwierig, zwischen den beiden oben beschriebenen Emissionsmechanismen zu unterscheiden. Ein tunnel-unterstützter Donor- Akzeptorbandübergang wird daher bereits bei viel kleineren Injektionsströmen unterdrückt, wie an der gelben Messkurve in Abbildung 5.10B zu erkennen ist, die einem Injektionsstrom von $I = 3,61 \mu\text{A}$ entspricht.

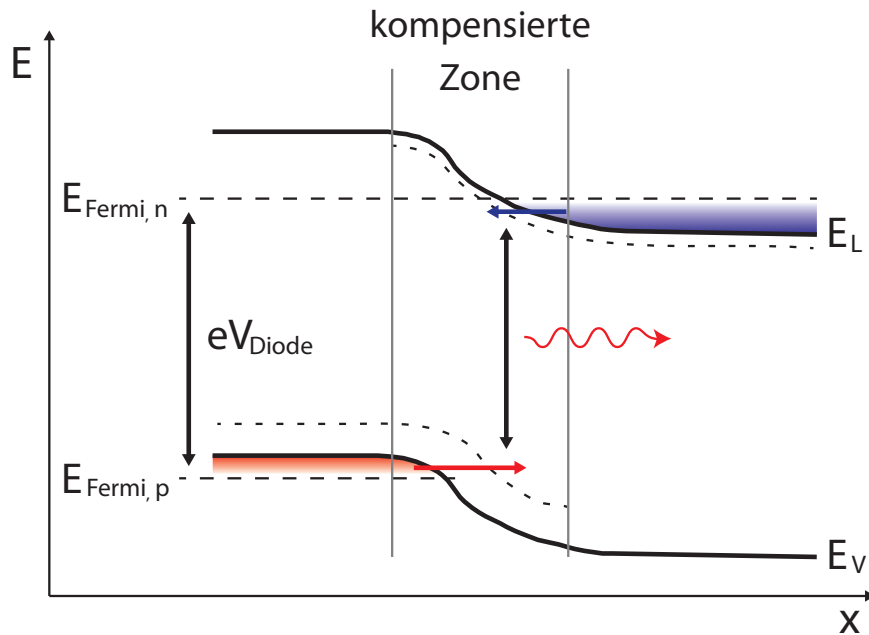


Abb. 5.12: Model der Bandstruktur einer pn-Diode mit einer kompensierten Zone geschaltet in Flussrichtung V_{Diode} . $E_{\text{Fermi},n}$ und $E_{\text{Fermi},p}$ markieren das Quasi-Ferminiveau für Elektron und Loch. Die tunnel-unterstützte Photoemission in der kompensierten Zone ist durch Pfeile kenntlich gemacht.

Bei Zimmertemperatur (siehe Abbildung 5.11) emittiert der Nanodraht bereits bei sehr geringen Injektionsströmen breitbandig über den Band-Band Übergang. Aufgrund der hohen Temperatur ist eine Besetzung der Niveaus oberhalb der Quasi-Ferminiveaus möglich und führt somit zu einer Verbreiterung der Emission in Richtung höherer Emissionsenergien.

Abbildung 5.13 stellt die integrale Gesamtintensität des Nanodrahtes über den Injektionsstrom da. Für Probertemperaturen von $T = 10\text{ K}$ und $T = 150\text{ K}$ nimmt die integrale Gesamtintensität anfangs nahezu exponentiell mit dem Injektionsstrom um bis zu vier Größenordnungen zu. Bei einer Probertemperatur von $T = 10\text{ K}$ ist ab einem Injektionsstrom von $I > 1,85\text{ }\mu\text{A}$ eine Sättigung der abgege-

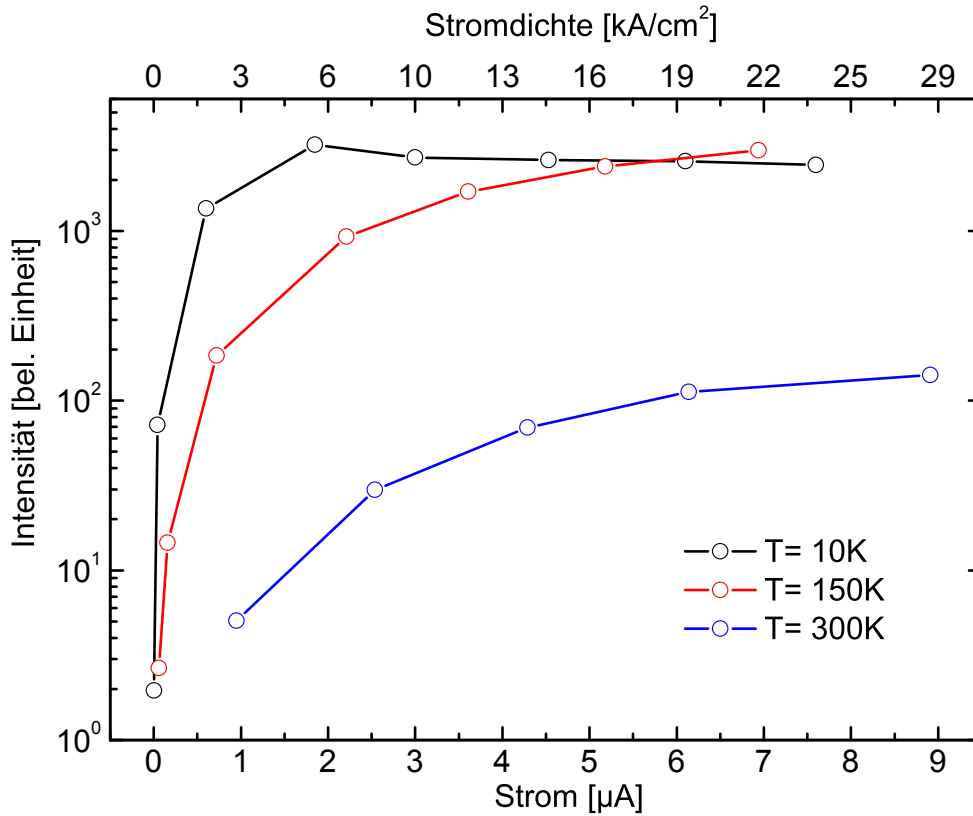


Abb. 5.13: Integrale Gesamtintensität über den Anregungsstrom eines einzelnen Nanodrahts mit pn-Übergang. Auf der oberen Abszisse ist die entsprechende Stromdichte durch den Nanodraht aufgetragen.

benen Lichtintensität zu beobachten. Für eine Probentemperatur von $T = 150\text{ K}$ (rote Messkurve) sättigt die integrale Gesamtintensität des Nanodrahtes erst bei einem Injektionsstrom von $I > 6\text{ }\mu\text{A}$. Die blaue Messkurve stellt den Verlauf der integralen Gesamtintensität des Nanodrahtes bei Zimmertemperatur da. Bei einer deutlich geringeren Gesamtintensität ist die Sättigung erst bei einem Injektionsstrom von $I > 8\text{ }\mu\text{A}$ zu beobachten. Dieses Sättigungsverhalten ist ein Anzeichen für die Zunahme von nichtstrahlenden Übergängen mit steigendem Injektionsstrom [Nathan1963].

5.3.2 Lichtemitter aus GaAs-Nanodrähten

Der in Abschnitt 3 vorgestellte Messaufbau ist nicht konzipiert worden, um optische Bauteile nach Industriestandards hinsichtlich der abgegebenen Lichtleistung, Quateneffizienz usw. zu charakterisieren, viel mehr soll in diesem Abschnitt ge-

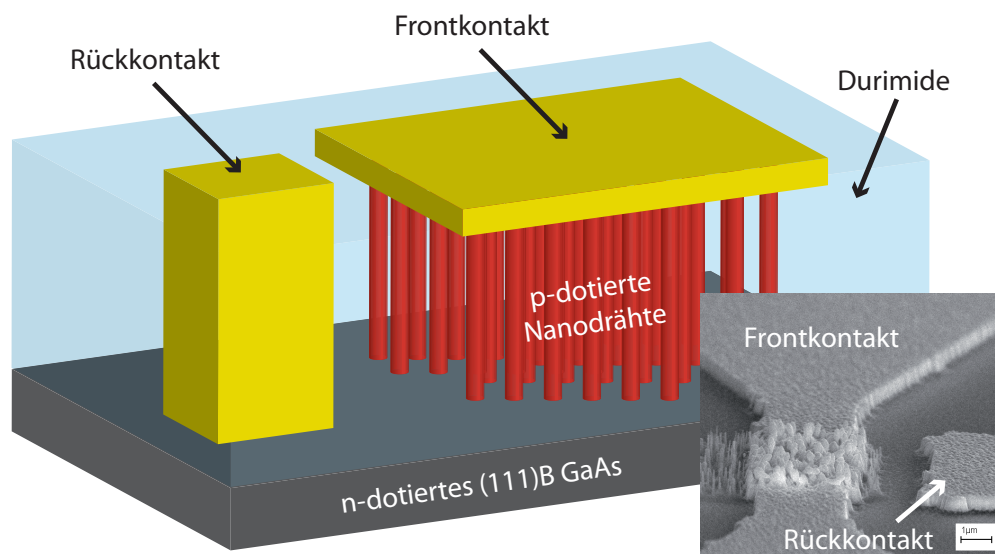


Abb. 5.14: Schematische Zeichnung des Elektrolumineszenz-Bauteils aus einem Nanodrahtverbund mit Front- und Rückkontakt. Das emittierende Licht kann das Bauteil nur seitlich verlassen da der Frontkontakt nicht transparent ist. Unten rechts ist eine REM-Aufnahme des Bauteils dargestellt [Lysov2011].

zeigt werden, dass es als erstes Konzept möglich ist, einen Lichtemitter ähnlich einer LED aus Nanodrähten zu konstruieren. Das hier untersuchte Bauteil aus Nanodrähten wurden im Rahmen einer Kooperation im Sonderforschungsbereich 445 (Nanopartikel aus der Gasphase) vom Zentrum für Halbleitertechnik und Optoelektronik [ZHO] hergestellt [Lysov2011].

Wie bei der Realisierung eines ersten optischen Bauteils aus Nanodrähten vorgegangen wurde ist schematisch in Abbildung 5.14 dargestellt. Das Bauteil besteht aus einem Nanodrahtverbund von etwa 50 p-dotierten Nanodrähten, die auf einem n-dotierten (111)B GaAs Substrat gewachsen wurden. Der pn-Übergang bildet sich hier an der Grenze von Substrat und Nanodraht. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um den pn-Übergang möglichst abrupt zu realisieren. Die in Abschnitt 5.2.3 beschriebene Bildung einer kompensierten Zone wird dadurch verhindert. Das n-leitende Substrat dient bei diesem Bauteil zugleich als Rückkontakt der Nanodrähte. Um den p-leitenden Teil des Nanodrahtes zu kontaktieren, wurde

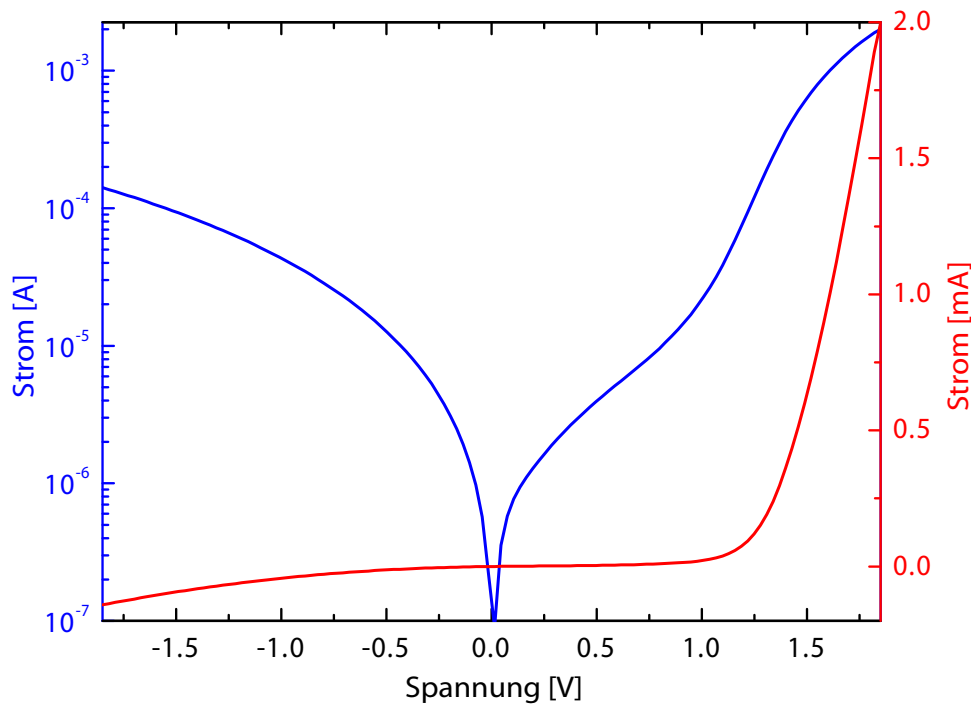


Abb. 5.15: IV-Kennlinie des Nanodrahtverbundes bei $T = 300\text{ K}$ [Lysov2011].

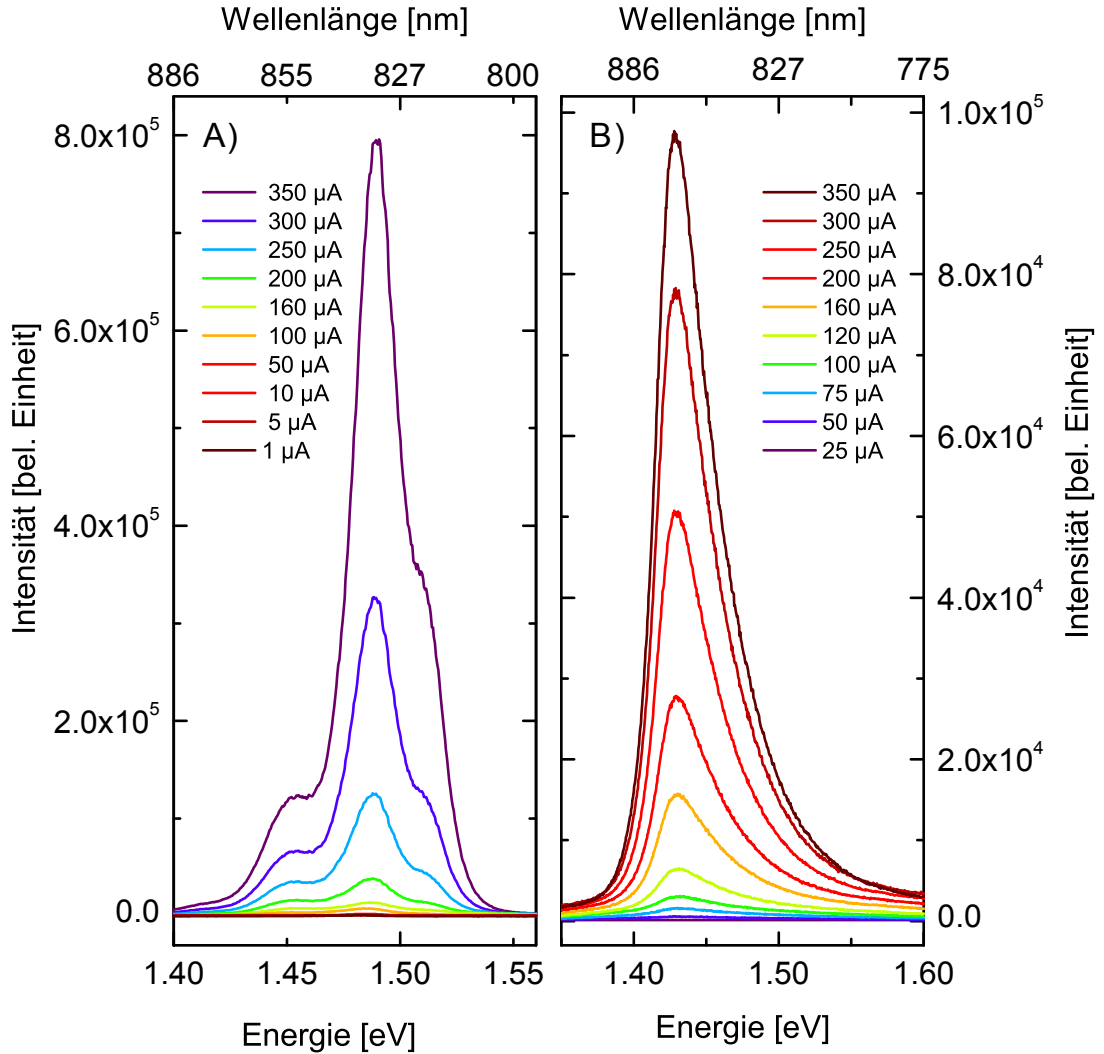


Abb. 5.16: Elektrolumineszenz des Nanodrahtverbundes für verschiedene Betriebsströme bei $T_A = 5 \text{ K}$ und $T_B = 300 \text{ K}$.

die Struktur mit einem Polyamid (PMDA-DurimideTM) ausgegossen. Durch einen Ätzschritt mit Hilfe eines Sauerstoffplasmas wurde die oberste Schicht wieder abgetragen, sodass die Köpfe der Nanodrähte wieder frei liegen. Der ohmsche Frontkontakt wurde dann durch Aufdampfen von Titan-Platin und Gold-Platin hergestellt. Da dieser Typ des Frontkontaktes optisch nicht transparent ist lässt sich nur das Licht detektieren, welches über Streuung und Lichtleitung seitlich das Bauteil verlässt. Durch diesen Sachverhalt wird der optische Wirkungsgrad des Bauteils

deutlich reduziert. Zudem hat sich auch in zahlreichen Messungen gezeigt, dass ein Teil des in einem Nanodraht entstehenden Lichtes sich auch über interne Lichtleiteffekte an den Enden des Nanodrahtes auskoppelt. Zukünftige Versionen des Bauteils sollten deshalb mit einem transparenten Frontkontakt, wie etwa mit ITO (Indium-Zinn-Oxid), ausgestattet sein.

Wie in Abbildung 5.15 zu sehen, zeigt das Bauteil eine für eine pn-Diode typische IV-Kennlinie. Der differentielle Widerstand bei $U = 2\text{ V}$ beträgt $R = 1\text{ k}\Omega$. Der Qualitätsfaktor des gesamten Bauteils liegt nach Formel 5.2 bei $n = 1,5$ im Bereich niedriger Betriebsspannungen (bei $T = 300\text{ K}$).

Abbildung 5.16A zeigt die Elektrolumineszenz des Bauteils bei $T = 5\text{ K}$. Das Bauteil zeigt hier bei einer Energie von $E = 1,488\text{ eV}$ eine starke Elektrolumineszenz, die der Elektron-Akzeptor-Rekombination in den p-dotierten Nanodrähten zuzuordnen ist. Ausserdem ist bei einer Energie von $E = 1,52\text{ eV}$ die Emission über die Bandlücke von GaAs bei $T = 5\text{ K}$ zu beobachten. Nach Pankove et al. [Pankove1962] kann die Emission bei einer Energie von $E = 1,45\text{ eV}$ der tunnelunterstützten Photoemission zugeschrieben werden. Das Spektrum bei Zimmertemperatur (Abbildung 5.16B) zeigt ausschließlich eine Emission, die der Energie der Bandlücke von GaAs entspricht ($E_{\text{Gap, GaAs}} = 1,428\text{ eV}$). Aufgrund der Breite des Spektrums sind die beiden anderen in Abbildung 5.16A beobachteten Emissionslinien hier nicht auflösbar.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Photolumineszenz von Cadmiumselenid-Nanopartikeln (CdSe) und dotierter Galliumarsenid-Nanodrähte (GaAs) untersucht. Weiter wurde an GaAs-Nanodrähten mit einem in Wachstumsrichtung ausgeprägten pn-Übergang erstmals die Elektrolumineszenz demonstriert und analysiert.

Mittels Photolumineszenzspektroskopie wurde die Emission von CdSe-Nanopartikelensembles bei Zimmertemperatur und bei $T \cong 10\text{ K}$ untersucht. In beiden Temperaturbereichen zeigten die Spektren aufgrund der Größenverteilung der CdSe-Nanopartikel ein Gaussprofil. Gegenüber den Spektren, die bei Zimmertemperatur untersucht wurden, konnte bei $T \cong 10\text{ K}$ jedoch neben einer Blauverschiebung der Emissionsenergie auch eine Reduktion der entsprechenden Halbwertsbreite beobachtet werden. Hier konnte veranschaulicht werden, dass die Linienbreite der Spektren, die bei $T \cong 10\text{ K}$ gemessen wurden, zu einem Großteil nur noch durch eine temperaturunabhängige, inhomogene Komponente beeinflusst wird. In diesem Temperaturbereich wird die Linienform des Spektrums daher fast ausschließlich durch die Größenverteilung der einzelnen, am Ensemble beteiligten, CdSe-Nanopartikel bestimmt.

An Proben, bei denen die Belegungsdichte der CdSe-Nanopartikel auf der Substratoberfläche gegenüber dem Ensemble wesentlich geringer war, wurde zudem orts aufgelöste Photolumineszenzspektroskopie durchgeführt. Das Ziel hierbei war es die Photolumineszenz dieser oben genannten einzelnen CdSe-Nanopartikel zu untersuchen. Zuvor musste jedoch gezeigt werden, dass es sich bei den hier untersuchten Objekten tatsächlich um einzelne CdSe-Nanopartikel handelte. Hierzu wurden die Ergebnisse einer Reihe von Photolumineszenzmessungen ausgewertet. Dabei konnten bei einer Probentemperatur von $T \cong 10\text{ K}$ wiederholt scharfe blinkende Emissionslinien mit einer Halbwertsbreite von $\Delta E_{\text{HWB}} \leq 8\text{ meV}$ beobachtet werden. Zudem zeigte sich, dass neben der eigentlichen Hauptlinie auch die Emission von Phononenreplika des entsprechenden LO- und 2LO-Phonons zu beobachten

waren. Der hier bestimmte Huang-Rhys-Faktor stimmt sehr gut mit dem in der Literatur vorgefundenen Wert überein [Sagar2008, Dzhagan2009, Kelley2010]. Diese Reihe von Fakten deuten stark darauf hin, dass hier das Messsignal einzelner CdSe-Nanopartikel untersucht wurde.

Bei einer tiefergehenden spektroskopischen Betrachtung einzelner CdSe-Nanopartikel, die auf einem mit Aluminium beschichteten Substrat abgeschieden wurden, konnten darüberhinaus bei einer Proben temperatur von $T \cong 10$ K mehrere scharfe Emissionslinien, die unterschiedlichen exzitonischen Übergängen zugeordnet werden konnten, beobachtet werden.

Ein Exziton innerhalb eines ionisierten Nanopartikels trägt aufgrund der Wechselwirkung mit der Ladung im Nanopartikel die elektronische Struktur eines Trions. Auf einem Substrat wie zum Beispiel Silizium oder Quarzglas kann die bei CdSe-Nanopartikeln im Grunde optisch erlaubte Rekombination eines Trions jedoch nicht optisch nachgewiesen werden, weil schnellere nichtstrahlende Auger-Prozesse hier dominieren. In diesem Fall befindet sich das CdSe-Nanopartikel in seinem optisch inaktiven Zustand. Eine zeitlich zufällige Ionisation des CdSe-Nanopartikels führt somit zum Blinken des Nanopartikels [Efros1997].

In dieser Arbeit konnte jedoch erfolgreich demonstriert werden, dass auf einem mit Aluminium beschichteten Substrat in Verbindung mit einer PMMA-Matrix das Trion einzelner CdSe-Nanopartikel dennoch zu beobachten ist. Statt des hier gewöhnlich auftretenden optisch inaktiven Zustandes des CdSe-Nanopartikels wurde eine sprunghafte und diskrete Rotverschiebung der Emissionsenergie von $\Delta E \approx 24$ meV beobachtet. Diese Beobachtung deckt sich gut mit theoretischen Vorhersagen von zum Beispiel Franceschetti et al. [Franceschetti2000] und Califano et al. [Califano2007]. Nach Califano et al. ließ sich diese weitere Emissionslinie zudem einem negativen Trion zuordnen. Als Ursache hierfür ist die durch Oberflächenplasmonen bewirkte Reduktion der optischen Lebensdauer anzusehen.

Durch eine statistische Auswertung der Emission in diesem zusätzlichen rotverschobenen strahlenden Zustand des CdSe-Nanopartikels konnte zudem gezeigt werden, dass hier die Statistik des regulären optisch inaktiven Zustandes gilt, so wie sie auch zum Beispiel auf Siliziumsubstraten zu beobachten ist. Dieser Sachverhalt untermauert daher noch einmal die Annahme, dass es sich hier um die Emission eines Trions handelt. Auf aluminiumbeschichteten Substraten ist folglich nicht mehr das Blinken der Emission eines CdSe-Nanopartikels zu beobachten, sondern

die wechselnde Emission zwischen Exziton und Trion.

Da die statistische Auswertung der Emission anhand der Spektren einer Langzeitmessung durchgeführt wurde und hier die Integrationszeit jeweils $t = 20$ s betrug, liegen hier nur relative wenige Datenpunkte vor. Die in dieser Arbeit gezeigte statistische Auswertung kann daher nur als ein Anhaltspunkt gesehen werden. Um die Statistik aussagekräftiger zu machen sollten deutlich mehr Datenpunkte aufgenommen werden. Gerade im Bereich unter $t = 20$ s sollten merklich mehr zählbare Ereignisse stattfinden. Über eine Ergänzung des Messaufbaus mit einer hochempfindlichen Lawinenfotodiode (engl. *avalanche photodiode*, APD), die sich im Strahlengang hinter dem Spektrograph befindet, sollte solch eine energieaufgelöste Zählung der schnellen Ereignisse möglich sein.

Über eine entsprechende elektrische Kontaktierung, zum Beispiel durch eine Gate-Struktur, könnte zudem versucht werden den trionischen Zustand gezielt elektrisch zu forcieren. Ein elektrisch manipulierbarer optischer Emitter, der sich zwischen zwei Emissionsenergien schalten lässt, wäre so denkbar.

Um den Einfluss der Oberflächenplasmonen auf das CdSe-Nanopartikel genauer zu untersuchen, sollte mit unterschiedlichen Metallen und der Rauigkeit der Metalloberfläche experimentiert werden. Über eine Variation der PMMA-Schicht in die die CdSe-Nanopartikel eingebettet sind könnte zudem versucht werden den optimalen Abstand zwischen Nanopartikel und Metalloberfläche zu finden, der zu einer maximalen Verstärkung der Photolumineszenz führt.

Wird der Durchfluss-Mikroskopkryostat durch eine probenstabähnliche Konstruktion ersetzt, könnten die Messungen zudem in Helium-Kannen bzw. in den existierenden supraleitenden Kryostaten durchgeführt werden. Dieses würde eine Helium Einsparung bedeuten und zu einer Steigerung der thermischen Stabilität des Messaufbaus führen. Gleichzeitig ergibt sich so auch die Möglichkeit Messungen im Magnetfeld durchzuführen.

Darüberhinaus sollte die Detektionsempfindlichkeit des Messaufbaus weiter optimiert werden. Dieses sollte es ermöglichen mit höher auflösenden Gittern zu arbeiten bzw. die Integrationszeit pro Spektrum zu reduzieren. Beides sollte sich positiv auf die gemessene Linienbreite einzelner CdSe-Nanopartikel auswirken.

Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit p- und n-dotierte GaAs-Nanodrähte mittels Photolumineszenzspektroskopie orts aufgelöst charakterisiert. Hierzu wurden sie mittels des Lasers entlang der Wachstumsrichtung abgerastert.

Der zunächst intrinsische Fuß des GaAs-Nanodrahtes zeigte die typische Photolumineszenz von GaAs. Ab dem Einsatzpunkt der Dotierung wurde dagegen in den Spektren eine steigende Dotierstoffkonzentration, anhand einer Verschiebung der Emissionsenergie, beobachtet. Durch eine Analyse der entsprechenden Linienform ließen sich zudem Hinweise auf die Verteilung und die Konzentration des Dotierstoffs finden. Über ein einfaches Modell konnten so mittels einer optischen Methode Ladungsträgerkonzentrationen bestimmt werden, die gut mit den Resultaten aus elektrischen Transportuntersuchungen an vergleichbaren GaAs-Nanodrähten übereinstimmen [Gutsche2009, Regolin2010, Gutsche2010].

Mit Hilfe dieser Erkenntnisse wurde ferner die Photolumineszenz eines einzelnen GaAs-Nanodrahtes mit pn-Übergang untersucht. Hier konnte beobachtet werden, dass sich aufgrund eines inherenten Memoryeffekts im Gold-Nanopartikel eine dritte sogenannte kompensierte Zone beim Wechsel der Dotierstoffe ausgebildet hat. Die Emission geschieht hier über tunnel-unterstützte Übergänge zwischen räumlich getrennten entarteten Donator- und Akzeptorniveaus.

Anhand einer elektrischen Charakterisierung des Nanodrahtes konnte jedoch veranschaulicht werden, dass dieses Bauteil dennoch eine typische Diodenkennlinie, mit einem hohen $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ -Verhältnis ($> 10^6$), zeigt. Dieser pn-Übergang muss daher in Wachstumsrichtung orientiert sein. Für weitere Untersuchungen der drei Bereiche des pn-Übergangs bietet sich die zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie an, da hier unterschiedliche optische Lebensdauern zu erwarten sind.

Zudem konnte in dieser Arbeit erstmals erfolgreich an diesem Nanodrahttyp Elektrolumineszenz nachgewiesen werden. Über eine temperatur- und injektionsstrom-abhängige Messserie konnte demonstriert werden, dass sich die Elektrolumineszenz des untersuchten GaAs-Nanodrahtes aus zwei unabhängigen Beiträgen zusammensetzt.

Bei tiefen Probertemperaturen und kleinem Injektionsstrom dominiert der bereits durch die Photolumineszenzspektroskopie untersuchte tunnel-unterstützte Donor-Akzeptorbandübergang der kompensierten Zone. Für höhere Injektionsströme zeigt sich dann aber auch ein stärkerer Einfluss des Band-Band Übergangs in den Spektren. Bei höheren Temperaturen sinkt die Tunnelwahrscheinlichkeit aufgrund von

Streuprozessen und der Band-Band Übergang ist hier ausschließlich der bestimmende Mechanismus.

In weiterführenden Experimenten sollte die Elektrolumineszenz jedoch auch zeitaufgelöst untersucht werden. Hier sollten sich deutliche Unterschiede in der Emission aus dem tunnel-unterstützten Donor- Akzeptorbandübergang und Band-Band Übergang finden lassen.

Zudem sollte die Elektrolumineszenz orts aufgelöst charakterisiert werden. So könnten weitere Erkenntnisse über die genaue Lage und die Ausdehnung des pn-Übergangs gewonnen werden. Das gleiche gilt auch für die Bestimmung des Photostroms, der zudem orts aufgelöst und abhängig von der Anregungsleistung bestimmt werden sollte.

Anhang

A.1 Eigene Veröffentlichungen

- S. Lüttjohann, C. Meier, M. Offer, A. Lorke and H. Wiggers,
Temperature-induced crossover between bright and dark exciton emission in
silicon nanoparticles,
Europhys. Lett. **79**, 37002 (2007)
- W. Lei, M. Offer, A. Lorke, C. Notthoff, C. Meier, O. Wibbelhoff, and A. D.
Wieck,
Probing the band structure of InAs/GaAs quantum dots by capacitance-
voltage and photoluminescence spectroscopy,
Appl. Phys. Lett. **92**, 193111 (2008)
- W. Lei, C. Notthoff, M. Offer, C. Meier, A. Lorke, C. Jagadish and A. D.
Wieck,
Electron energy structure of self-assembled In(Ga)As nanostructures probed
by capacitance-voltage spectroscopy and one-dimensional numerical simula-
tion,
J. Mater. Res., Vol. **24**, 2179 (2009)
- C. Meier, S. Lüttjohann, M. Offer, H. Wiggers, and A. Lorke,
Silicon Nanoparticles: Excitonic Fine Structure and Oscillator Strength,
Advances in Solid State Physics **48**, 79 (2009)
- K. A. Piegdon, M. Offer, A. Lorke, M. Urbanski, A. Hoischen, H.-S. Kiterow,
S. Declair, J. Förstner, T. Meier, D. Reuter, A. D. Wieck, and C. Meier,
Self-assembled quantum dots in a liquid-crystal-tunable microdisk resonator,
Physica E **42**, 2749 (2010)

- A. Lysov, M. Offer, C. Gutsche, I. Regolin, S. Topaloglu, M. Geller, W. Prost and F. Tegude,
Optical properties of heavily doped GaAs nanowires and electroluminescent nanowire structures,
Nanotechnology **22** (8), 085702 (2011)
- A. Gupta, A. S. G. Khalil, M. Offer, M. Geller, M. Winterer, A. Lorke and H. Wiggers,
Synthesis and ink-jet printing of highly luminescing silicon nanoparticles for printable electronics,
Journal of Nanoscience and Nanotechnology **11**, 1 (2011)
- A. Lysov, S. Vinaji, C. Gutsche, M. Offer, I. Regolin, W. Mertin, M. Geller, W. Prost, G. Bacher and F. Tegude,
Spatially resolved photoelectric performance of axial GaAs nanowire pn-diodes,
Nano Research, DOI 10.1007/s12274-011-0155-4 (2011)
- A. Lysov, C. Gutsche, M. Offer, I. Regolin, W. Prost and F. Tegude,
The optoelectronic performance of axial and radial GaAs nanowire pn-diodes,
Proc. '23th IEEE Int. Conf. on InP and Related Materials 2011 (IPRM), Berlin, Germany, 22.05.2011 - 26.05.2011'

A.2 Ergänzende Abbildungen

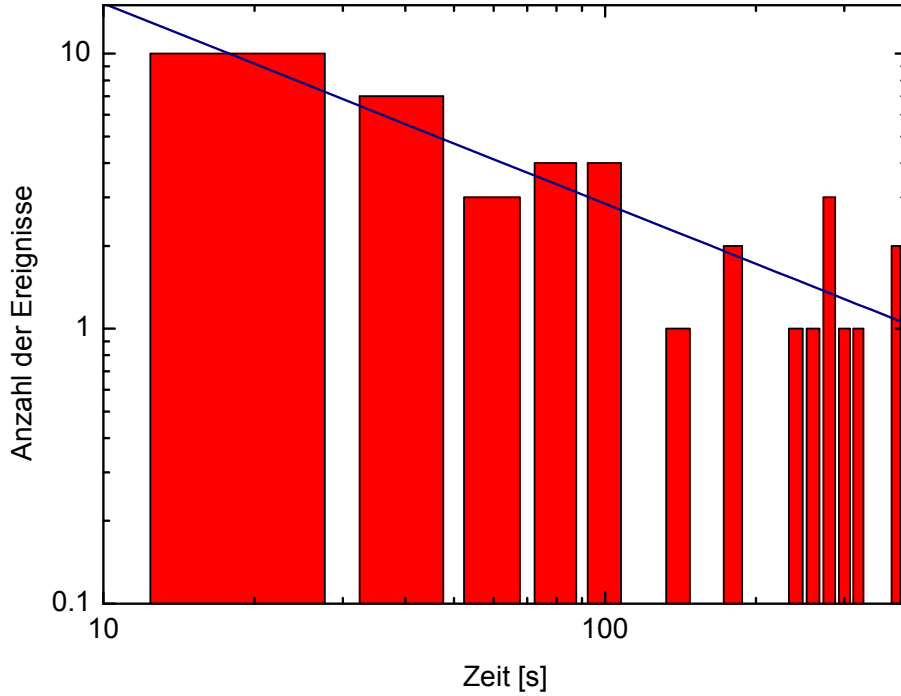


Abb. A.1: Histogramm der statistischen Zeitverteilung des optisch aktiven Zustandes von Zustand A dargestellt mit einer doppellogarithmischen Achsenskalierung. Die Gerade (blau) ist eine Anpassung an das Potenzgesetz $P(t_{\text{an}}) = t^{-m_{\text{an}}}$ mit $m_{\text{an}} = 0,72$ ($\sigma = 0,15$).

Literaturverzeichnis

- [Alivisatos1989] A. P. Alivisatos, T. D. Harris, P. J. Carroll, M. L. Steigerwald and L. E. Brus, J. Chem. Phys. **90**, 3463 (1989)
- [Aussenegg2006] F. Aussenegg and H. Ditlbacher Phys. Unserer Zeit **37(5)**, 220 (2006)
- [Bacher1999] G. Bacher, R. Weigand, J. Seufert, V. D. Kulakovskii, N. A. Gippius, A. Forchel, K. Leonardi and D. Hommel, Phys. Rev. Lett. **83 (21)**, 4417 (1999)
- [Bohr2002] M. T. Bohr, S. Ahmed, L. Brigham and R. Chau, IEEE Transactions on nanotechnology **1(1)**, 56 (2002)
- [Borghs1989] G. Borghs, K. Bhattacharyya, K. Deneffe, P. van Mieghem, and R. Mertens J. Appl. Phys. **66**, 4381 (1989)
- [Borgstroem2008] M. T. Borgström, E. Norberg, P. Wickert, H. A. Nilsson, J. Trägårdh, K. A. Dick, G. Statkute, P. Ramvall, K. Deppert and L. Samuelson, Nanotechnology, **19**, 445602 (2008)
- [Braam2011] D. Braam, Diplomarbeit
- [Bruchez1998] M. Bruchez Jr, M. Moronne, P. Gin and S. Weiss, Science **281**, 2013 (1998)
- [Brus1984] L. E. Brus, J. Phys. Chem. **80**, 4403 (1984)
- [Califano2007] M. Califano, A. Franceschetti, and A. Zunger, Phys. Rev. B **75**, 115401 (2007)
- [Casey1969] H. C. Casey and D. J. Silversmith, J. Appl. Phys. **40 (1)**, 241 (1969)
- [Chance1978] R. R. Chance, A. Prock and R. J. Silbey, Adv. Chem. Phys. **37**, 1 (1978)

- [Chen1994] H. D. Chen, M. S. Feng, P. A. Chen, K. C. Lin and C. C. Wu, J. Appl. Phys. **75**, 2210 (1994)
- [Cho2009] Kyung-Sang Cho, E.K. Lee, Won-Jae Joo, E.Jang, Tae-Ho Kim, S.J.Lee, Soon-Jae Kwon, J.Y.Han, Byung-Ki Kim, B.L. Choi and J.M. Kim, Nature Photonics **3** (6), 341 (2009)
- [Chung2004] I. Chung and M.G. Bawendi, Phys. Rev. B **70**, 165304 (2004)
- [Colvin1994] V. Colvin, M. Schlamp and A. Alivisatos, Nature **370**, 354 (1994)
- [Cook1985] R. J. Cook and H. J. Kimble, Phys. Rev. Lett. **54**, 1023 (1985)
- [Cichos2007] F. Cichos, C. von Borczyskowski and M. Orrit, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. **12**, 272 (2007)
- [Czerny1930] M. Czerny and A. F. Turner, Z. Phys. A **61**, 792 (1930)
- [Dabbousi1997] B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen and M.G. Bawendi, J. Phys. Chem. **101**, 9463 (1997)
- [Danek1996] M. Danek, K. Jensen, C. Murray and M. Bawendi, Chem. Mater **8**, 173 (1996)
- [Davies1998] J.H.Davies, The Physics of Lowdimensional Semiconductors, Cambridge University Press, 1998
- [Duke1976] C. B. Duke and T. Fabish, Phys. Rev. Lett. **37** (16), 1075 (1976)
- [Dzhagan2009] V. M. Dzhagan, M. Y. Valakh, O. E. Raevska, O. L. Stroyuk, S. Y. Kuchmiy and D. R. T. Zahn, Nanotechnology **20**, 365704 (2009)
- [Efros1982] A. Efros and A. L. Efros, Soviet Physics Semiconductors-Ussr **16**, 772 (1982).
- [Efros1996] A. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris and M. Bawendi, Phys. Rev. B **54**, 4843 (1996)
- [Efros1997] Al. L. Efros and M. Rosen, Phys. Rev. Lett. **78**, 1110 (1997)
- [Ekimov1993] A. I. Ekimov, F. Hache, M. Schanne-Klein, J. Opt. Soc. Am. B **10**, 100 (1993)

- [Empedocles1999] S.A. Empedocles and M.G. Bawendi *Acc. Chem.* **32** 389 (1999)
- [Fabish1976] T. Fabish, H. Saltsburg and M. Hair, *J. Appl. Phys.* **47 (3)**, 930 (1976)
- [Fedorov1997] A. Fedorov, A. Baranov and K. Inoue, *Phys. Rev. B* **56**, 7491 (1997)
- [Fernée2009] M.J. Fernée, B. Littleton and H. Rubinsztein-Dunlop, *ACS Nano* **3**, 3762 (2009)
- [Fernée2010] M.J. Fernée, B. Littleton, T. Plakhotnik and H. Rubinsztein-Dunlop, *Phys. Rev. B* **81**, 155307 (2010)
- [Feynman1960] R. Feynman *Sci. Eng.* **23**, 22 (1960)
- [Finkman1986] E. Finkman, M.D. Sturge, R. Bhat, *J. Lumin.* **35**, 235 (1986)
- [Fleischmann1974] M. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. McQuillan *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163 (1974)
- [Franceschetti2000] A. Franceschetti and A. Zunger, *Phys. Rev. B.* **62(24)** 16287 (2000)
- [Frantsuzov2005] P.A. Frantsuzov and R.A. Marcus, *Phys. Rev. B.* **72** 155321 (2005)
- [Frantsuzov2008] P. Frantsuzov, M. Kuno, B. Janko and R.A. Marcus, *Nature Physics* **4**, 519 (2008)
- [Fu2007] Y. Fu, J. Zhang, and J. R. Lakowicz, *Chem. Phys. Lett.* **447(1–3)**, 96 (2007)
- [Gomez2006] D.E. Gomez, M. Califano and P. Mulvaney, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4989 (2006)
- [Gudiksen2002] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith and C. M. Lieber, *Nature* **415**, 617 (2002)
- [Gueroui2004] Z. Gueroui and A. Libchaber, *Phys. Rev. Lett.* **93(16)**, 166108 (2004)
- [Gutsche2009] C. Gutsche, I. Regolin, K. Blekker, A. Lysov, W. Prost and F.-J. Tegude, *J. Appl. Phys.* **105**, 24305 (2009)

- [Gutsche2010] C. Gutsche, A. Lysov, I. Regolin, K. Blekker, W. Prost and F.-J. Tegude, eingereicht bei Nano Res. (2010)
- [Haus1996] J. W. Haus, H. S. Zhou, I. Honma and H. Komiyama, Phys. Rev. B **47**, 1359 (1993)
- [Hines1996] M. Hines and P. Guyot-Sionnest, Phys. Chem. **100**, 468 (1996)
- [Huang1950] K. Huang and A. Rhys, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences **204 (1078)**, 406 (1950)
- [Issac2005] A. Issac, C. von Borczyskowski and F. Cichos, Phys. Rev. B **71 (16)**, 161302 (2005)
- [Ioffe-Institut] Ioffe-Institut (www.ioffe.rssi.ru)
- [Javier2003] A. Javier, D. Magana, T. Jennings and G.F. Strouse, Appl. Phys. Lett. **83(7)**, 1423 (2003)
- [Joyce2007] H. J. Joyce, Q. Gao, H. Tan, C. Jagadish and Y Kim, Nano Letters **7 (4)**, 921 (2007)
- [Kayanuma1986] Y. Kayanuma, Solid State Communications **59**, 405 (1986)
- [Kelley2010] A.M. Kelley, J. Phys. Chem. Lett. **1**, 1296 (2010)
- [Khorenko2004] V. Khorenko, I. Regolin, S. Neumann and W. Prost, Appl. Phys. Lett. **85**, 6407 (2004)
- [Klimov2000] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, D.W. McBranch, C.A. Leatherdale, and M.G. Bawendi, Science **287**, 1011 (2000)
- [Koberling2001] F. Koberling, Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen Halbleiter-Nanokristallen, Verlag Dr. Hut, München, 2001
- [Kim2001] B. S. Kim, M. A. Islam, L. E. Brus and I. P. Herman J. Appl. Phys. **89 (12)**, 8127 (2001)
- [Kim2004] H.-M. Kim, Y.-H. Cho, H. Lee and S. Il, Nano Letters **4 (6)**, 1059 (2004)
- [Kittel1999] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg Verlag, 1999

- [Kulakovich2005] O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon, and M. Artemyev, Nano Lett. **2(12)**, 1449 (2002)
- [Kumo2000] M. Kuno, D.P. Fromm, H.F. Hamann, A. Gallagher and D.J. Nesbitt, J. Chem. Phys. **112**, 3117 (2000)
- [Kumo2001] M. Kuno, D.P. Fromm, H.F. Hamann, A. Gallagher and D.J. Nesbitt, Phys. Rev. B **63**, 205316 (2001)
- [Kuno2001] M. Kuno, D.P. Fromm, H.F. Hamann, A. Gallagher and D. J. Nesbitt, J. Chem. Phys. **115** 1028 (2001)
- [Kuzmany1990] H. Kuzmany, „Festkörperspektroskopie“ Eine Einführung, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1990
- [Lager1982] G.A. Lager, J.D. Jorgensen and F.J. Rotella AIP Conference Proceedings **89**, 75 (1982)
- [Landolt-Börnstein1979] Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, New Series, Group III (Springer, Berlin, 1979)
- [Landolt-Börnstein1982] Landolt-Börnstein. Semiconductors - Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semi- magnetic Semiconductors, Landolt- Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17, Pt. B (Springer, Berlin, 1982)
- [Landolt-Börnstein2002] Landolt-Börnstein. Semiconductors - Impurities and Defects in Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part a: Group IV Elements (Springer, Berlin, 2002)
- [Louyer2010] Y. Louyer, L. Biadala, Ph. Tamarat, and B. Lounis, Appl. Phys. Lett. **96**, 203111 (2010)
- [Lüttjohann2007] S. Lüttjohann, C. Meier, M. Offer, A. Lorke and H. Wiggers, EPL **79**, 37002 (2007)
- [Lysov2011] A. Lysov, M. Offer, C. Gutsche, I. Regolin, S. Topaloglu, M. Geller, W. Prostand F. Tegude, Nanotechnology **22 (8)**, 085702 (2011)
- [Margolin2006] G. Margolin, V. Protasenko, M. Kuno and E. Barkai, Adv. Chem. Phys. **133**, 327 (2006)

- [Matsuda2008] K. Matsuda, Y. Ito and Y. Kanemitsu Appl. Phys. Lett. **92**, 211911 (2008)
- [Masuo2009] S. Masuo, H. Naiki, S. Machida, and A. Itaya, Appl. Phys. Lett. **95**, 193106 (2009)
- [Mortimer1996] C. E. Mortimer, Chemie, Das Basiswissen der Chemie (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1996)
- [Minot2007] E. D. Minot, F. Kelkensberg, M. van Kouwen, J. A. van Dam, L. P. Kouwenhoven, V. Zwiller, M. Borgström, O. Wunnicke, M. A. Verheijen and E. P. A. M. Bakkers, Nano Lett. **7** (2), 367 (2007)
- [Murray1993] C. B. Murray, D. J. Norris and M. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. **115**, 8706 (1993)
- [Nakahara] H. Nakahara, Saito Laboratory - Department of Quantum Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, e-mail: nakahara@nagoya-u.jp
- [Nathan1963] M.I. Nathan, Solid-State Electronics **6**, 425 (1963)
- [Nathan1966] M.I. Nathan and T.N. Morgan, Proc. Int. Conf. on Quantum Electronics, Editors: P.L. Kelley, B. Lax and P.E. Tannewald, McGraw-Hill, New York (1966) Seite 478
- [Neuhauser2000] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles and M. G. Bawendi, Phys. Rev. Lett. **85**, 3301 (2000)
- [Nikon] www.nikoninstruments.eu/de_CH/Information-Center/SPMFM
- [Nirmal1994] M. Nirmal, D. J. Norris and M. Bawendi, Phys. Rev. B **50**, 2293 (1994)
- [Nirmal1996] M. Nirmal, B. Dabbousi, M. Bawendi, J. Macklin, J. Trautman, T. Harris and L. Brus, Nature **383**, 802 (1996)
- [Nolting1993] W. Nolting, Grundkurs: Theoretische Physik, Vol. 5.2, Verlag Zimmerman-Neufang, Ulmen (1993)
- [Norris1996] D. J. Norris and M. G. Bawendi, Phys. Rev. B **53**, 16338 (1996)

- [Okamoto2006] K. Okamoto, S. Vyawahare, and A. Scherer, J. Opt. Soc. Am. B **23(8)**, 1674 (2006)
- [Osovsky2009] R. Osovsky, D. Cheskis, V. Kloper, A. Sashchiuk, M. Kroner and E. Lifshitz Phys. Rev. Lett. **102 (19)**, 197401 (2009)
- [Pankove1962] J. I. Pankove, Phys. Rev. Lett. **9**, 283 (1962)
- [Pankove1971] J. I. Pankove, “Optical Processes in Semiconductors”, Dover Publications Inc., New York (1971) Seite 39/151
- [Park2007] S. J. Park, S. Link, W. L. Miller, A. Gesquiere and P. F. Barbara, Chem. Phys. **341**, 169 (2007)
- [Pelton2004] M. Pelton, D.G. Grier and P. Guyot-Sionnest, Appl. Phys. Lett. **85**, 819 (2004)
- [Pelton2007] M. Pelton, G. Smith, N. F. Scherer and R. A. Marcus, Proc. Natl Acad. Sci. **104**, 14249 (2007)
- [PMMA-Data] www.microchem.com/products/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf
- [Rau1999] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz and H. Schock, Appl. Phys. A **69 (2)**, 131 (1999)
- [Ray2006] K. Ray, R. Badugu, and J. R. Lakowicz, J. Am. Chem. Soc. **128**, 8898 (2006)
- [Regolin2010] I. Regolin, C. Gutsche, A. Lysov, K. Blekker, Z.-A. Li, M. Spasova, W. Prost and F.-J. Tegude, J. Cryst. Growth Aug. 2010 accepted
- [Sagar2008] D. M. Sagar, R. R. Cooney, S. L. Sewall, E. A. Dias, M. M. Barsan, I. S. Butler and P. Kambhampati, Phys. Rev. B **77**, 235321 (2008)
- [Salman2007] A. Al Salman, A. Tortschanoff, M. B. Mohamed, D. Tonti, F. van Mourik, and M. Cherguic Appl. Phys. Lett. **90**, 093104 (2007)
- [Sakurai1999] Y. Sakurai, K. Nagasawa, H. Nishikawa and Y Ohki, J. Appl. Phys. **86**, 370 (1999)
- [Schäffler1997] F. Schäffler, Semicon. Sci Technol. **12** 1515 (1997)

- [Segall1968] B. Segall, Proceedings of the IX Conference on the Physics of Semiconductors, Moscow 425 (1968), edited by S. M. Ryvkin (Nauka, Leningrad, 1968)
- [Sakurai2001] Y. Sakurai and K Nagasawa, Journal of Non-Crystalline Solids **291**, 86 (2001)
- [Shen2007] Y. Shen, L. Pang, Y. Fainman, M. Griswold, S. Yang, L.V. Butov and L.J. Sham, Phys. Rev. B **76**, 085312 (2007)
- [Sher2008] P. H. Sher, J. M. Smith, P. A. Dalgarno, R. J. Warburton, X. Chen, P. J. Dobson, S. M. Daniels, N. L. Pickett, and P. OBrien, Appl. Phys. Lett. **92**, 101111 (2008)
- [Schlegel2002] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova, and A. Mews, Phys. Rev. Lett. **88**, 137401 (2002)
- [Schmidt1986] H. M. Schmidt and H. Weller, Chem. Phys. Lett. **129**, 615 (1986)
- [Seufert2000] J. Seufert, R. Weigand, G. Bacher, T. KÜmmell, A. Forchel, K. Leonardi and D. Hommel, Appl. Phys. Lett. **76(14)**, 1872 (2000)
- [Shockley1949] W. Shockley, Bell Syst. Tech. J. **28**, 435 (1949)
- [Shimizu2001] K.T. Shimizu, R.G. Neuhauser, C.A. Leatherdale, S.A. Empe-docles, W.K. Woo, and M.G. Bawendi Phys. Rev. B **63**, 205316 (2001)
- [Shimizu2002] K.T. Shimizu, W.K. Woo, B.R. Fisher, H.J. Eisler, and M.G. Bawendi Phys. Rev. Lett. **89**, 117401 (2002)
- [Sobolev1978] V.V. Sobolev, V.I. Donetskina and E.F. Zagainov Sov. Phys. Semicond. **12**, 646 (1978)
- [Song2005] J.-H. Song, T. Atray, S. Shi, H. Urabe, and A. V. Nurmikko Nano Lett. **5(8)**, 1557 (2005)
- [Stefani2005] F. D. Stefani, X. Zhong, W. Knoll, M. Kreiter, and M. Han, Phys. Rev. B **72**, 125304 (2005)
- [Talapin2001] D.V. Talapin, A. Rogach, A. Kornowski and M. Haase, Nano Lett. **1**, 207 (2001)

- [Taniguchi1974] N. Taniguchi, On the Basic Concept of 'Nano-Technology, Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering (1974)
- [Tang2005] J. Tang and R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **123**, 054704 (2005)
- [Tomioka2010] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, K. Hiruma and T. Fukui, Nano Lett. **10**, 1639 (2010)
- [Trallero-Giner1998] C. Trallero-Giner, A. Debernardi, M. Cardona, E. Menéndez-Proupín, and A. I. Ekimov, Phys. Rev. B **57**, 4664 (1998)
- [Valerini2005] D. Valerini, A. Cretí, M. Lomascolo, L. Manna, R. Cingolani, and M. Anni Phys. Rev. B **71**, 235409 (2005)
- [van Sark2001] W. G. J. H. M. van Sark, P. L. T. M. Frederix, D. J. Van den Heuvel, H. C. Gerritsen, A. A. Bol, J. N. J. van Lingen, C. de Mello Donegá, and A. Meijerink, J. Phys. Chem. B **1005**, 8281 (2001)
- [Velling2000] P. Velling, Progress in Crystal Growth and Characterisation of Materials **41**, 85 (2000)
- [Verberk2002] R. Verberk, A.M. van Oijen and M. Orrit, Phys. Rev. B **66** 233202 (2002)
- [Verberk2005] R. Verberk, Dissertation Universität Leiden / Niederlande 2005
- [Wautelet2008] Nanotechnologie von Michel Wautelet und Bernhard Hoppe, Verlag: Oldenbourg (Broschiert - 5. Mai 2008) ISBN-10: 3486579606
- [Wei1998] S. Wei and A. Zunger, Appl. Phys. Lett. **72 (16)** 2011 (1998)
- [Wei2000] S. Wei, S. Zhang and A Zunger, J. Appl. Phys. **87 (3)** 1304 (2000)
- [Wright1981] A.F. Wright and M.S. Lehmann, Journal of solid state chemistry **36 (3)**, 371 (1981)
- [Zhang2002] L. G. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan, and S. Z. Lu, Chin. Phys. Lett. **19**, 578 (2002)
- [ZHO] Zentrum für Halbleitertechnik und Optoelektronik, Lotharstrasse 55, LT / ZHO, 47057 Duisburg

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mir bei der Durchführung dieser Dissertation hilfreich zur Seite standen.

- Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. A. Lorke, der mir die Möglichkeit zur Durchführung dieser interessanten und spannenden Dissertation gegeben hat, stets für Diskussionen offen war und nach besten Möglichkeiten mir helfend zur Seite stand.
- Weiter bedanke ich mich bei Prof. Dr. C. Meier, der mir während meiner Zeit als Diplomand und in den ersten Monaten meiner Dissertation wissenschaftlich viel beigebracht hat.
- Bei Dr. P. M. Geller und Dr. G. Prinz, die mich bei dieser Arbeit betreut haben, bedanke ich mich ebenfalls. Auch sie standen mir immer mit Rat und Tat zur Seite. Dank ihrer vielen Anregungen und Hilfestellungen haben sie maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.
- D. Braam danke ich für die gute Zusammenarbeit. Während seiner Diplomarbeit war er mir in Belangen des Experimentierens und Diskutierens der Messergebnisse eine wertvolle Unterstützung.
- Weiter bedanke ich mich bei meinen direkten Bürokollegen A. Gondorf und J. Theis. Auch sie standen mir immer mit Rat und Tat zur Seite. Dank ihrer vielen Anregungen und Hilfestellungen haben sie maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.
- Besonders bedanke ich mich auch bei allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe Lorke für das sehr gute Arbeitsklima und die immerwährende Hilfsbereitschaft.

- Weiter gilt mein Dank Dr. W. Prost, A. Lysov, C. Gutsche und I. Regolin aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F.-J. Tegude für die besonders gute Zusammenarbeit im Projekt “Nanodraht”.
- Den Mitarbeitern des SFB445 danke ich für viele interessante Anregungen.
- Ich bedanke mich weiter bei allen Mitgliedern der Universitätswerkstätten für die schnelle und präzise Anfertigung der Werkstücke.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Freundin für ihre großartige Unterstützung.